



Propriétés optiques hors-équilibre des nanotubes de carbone nus ou fonctionnalisés

Benjamin Langlois

► To cite this version:

Benjamin Langlois. Propriétés optiques hors-équilibre des nanotubes de carbone nus ou fonctionnalisés. Physique [physics]. Ecole normale supérieure - ENS PARIS, 2014. Français. NNT : 2014ENSU0017 . tel-01103726v2

HAL Id: tel-01103726

<https://theses.hal.science/tel-01103726v2>

Submitted on 29 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Département
de Physique
École normale
supérieure

THÈSE de DOCTORAT
de l'École Normale Supérieure
École Doctorale 564 : Physique en Île de France

présentée par
Benjamin Langlois

pour obtenir le titre de
Docteur de l'École Normale Supérieure

**Propriétés optiques hors-équilibre
des nanotubes de carbone
nus ou fonctionnalisés**

soutenue à Paris, le 11 Décembre 2014

devant le jury composé de :

Thierry AMAND	Directeur de recherche	Rapporteur
Pierre GILLIOT	Directeur de recherche	Rapporteur
Pascal PLAZA	Directeur de recherche	Examineur
Nicolas IZARD	Chargé de recherche	Examineur
Jean-Sébastien LAURET	Professeur	Invité
Christophe VOISIN	Professeur	Directeur de thèse

École Normale Supérieure / CNRS – UMR 8551
24, rue Lhomond
75005 Paris (France)

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu l'ensemble des membres de mon jury de thèse, les rapporteurs Thierry Amand et Pierre Gilliot, ainsi que les examinateurs Pascal Plaza et Nicolas Izard, pour leur lecture attentive de ce manuscrit. Leurs nombreuses remarques et questions ont significativement enrichi ce travail.

Je remercie très vivement Jean-Marc Berroir, directeur du Laboratoire Pierre Aigrain, et Philippe Roussignol, directeur du groupe d'Optique, de m'avoir accueilli au sein d'un environnement scientifique et humain remarquable. Merci pour le travail de l'ombre dans les rouages des contrats, financement et trucs en EX, peu visible au thésard mais indispensable au fonctionnement de la recherche.

Je témoigne toute ma gratitude envers Christophe pour son encadrement pendant ces quatre années de thèse. La précision et la clarté de ses explications ont beaucoup inspiré le jeune enseignant que je suis et ont grandement contribué à l'avancée des travaux expérimentaux de cette thèse, à leur analyse ainsi qu'à la construction de ce manuscrit.

Cette thèse doit aussi beaucoup au travail d'autres personnes. Merci à Damien Garrot pour l'initiation à l'optique non-linéaire qui a permis d'effectuer le passage de relai sur l'expérience dans de bonnes conditions. Merci aussi à Romain Parret pour les collections de données et pour le travail sur l'interprétation des spectres transitoires. Je remercie Jean-Sébastien Lauret du Laboratoire Aimé Cotton ainsi que son équipe, en particulier Cyrielle Roquelet et Gérauld Delpont, pour cette collaboration fructueuse concernant les propriétés intrinsèques des nanotubes ainsi que leur interaction avec l'environnement. Merci finalement à ceux qui ont collaboré de plus loin à ce travail de thèse mais avec qui le travail expérimental et les discussions ont été enrichissants : Adrien Noury et Nicolas Izard de l'IEF pour les temps de vie dans d'autres espèces de nanotubes, Stéphane Campidelli, Arianna Filoramo et Guillaume Clavé du CEA Saclay pour la chimie de la fonctionnalisation des nanotubes, Ermin Malic de la Technische Universität Berlin et Robson Ferreira du LPA pour des discussions sur les effets à N corps. Merci finalement à Fabien Vialla qui décèlera dès la page de garde des traces de l'ampleur de sa contribution à ce manuscrit.

Ce travail de thèse a bénéficié du concours des ingénieurs, techniciens et administratifs du LPA et du département de physique. Je les remercie pour leur participation indispensable au travail de recherche : Anne Denis, David Darson, Pascal Morfin, Yann Colin, Jules Silembo, Olivier Andrieu, Michael Rosticher, Jose Palomo, Fabienne Renia, Anne Matignon, ...

J'adresse un merci à tous les physiciens côtoyés au labo ainsi qu'un peu en dehors. Je pense particulièrement aux camarades Fabien et Vincenzo avec qui nous avons partagé les joies des différentes étapes de la vie d'un thésard. Merci aussi à Timothée, Trung, Hai Son, Omblin, Adrien, Simon, Raphael, Romain, David, Maria, Jean, Pier-rick, Antoine, Michele, Lauriane, Romain, Pu, Diego, Jérémie, Erwann, Vincent, Dora, Michael, Camille, Simon, Sarah, Anais, Cécile, Kenneth, Carole, Yannick, Emmanuel,

REMERCIEMENTS

Gabriel, Guillaume, Claude, Christos, Gwendal, Sukhdeep, ... ainsi qu'à ceux que j'ai oublié de citer.

Une part importante de mon travail de thésard a été allouée à l'enseignement. Je remercie l'ensemble des participants à ces moments qui m'ont été indispensable pour se rafraîchir l'esprit en s'éloignant un peu des nanotubes : étudiants, enseignants, techniciens et administratifs. Je remercie particulièrement Ising, notable contributeur de lassitude chez les étudiants, pour sa « drosophile des transitions de phase »¹.

Je remercie aussi chaleureusement ceux qui ont indirectement contribué à ce travail de thèse par leur présence au delà des portes du laboratoire. Merci à ma famille, aux proches de longue date ainsi qu'aux rencontres plus récentes.

1. Copytight Emmanuel Trizac.

Table des matières

Introduction	9
1 Propriétés optiques linéaires des nanotubes	15
1.1 Propriétés électroniques des nanotubes	15
1.1.1 Propriétés géométriques	15
1.1.2 Structure électronique : modèle à un électron	19
1.2 Propriétés optiques	23
1.2.1 Modèle à un électron	23
1.2.2 Effets excitoniques	26
2 Effets à N corps dans les nanotubes	35
2.1 Description qualitative des effets à N corps	36
2.1.1 Saturation d'absorption	36
2.1.2 Influence des interactions coulombiennes	38
2.1.3 Collisions	40
2.2 Modélisation des non-linéarités optiques	43
2.2.1 Caractéristiques de l'exciton	44
2.2.2 Remplissage d'espace des phases	45
2.2.3 Conséquences de la renormalisation : cas intrasousbande	46
2.2.4 Conséquences de la renormalisation : cas intersousbande	48
2.2.5 Élargissement	50
2.2.6 Bilan de la modélisation des effets à N corps	52
3 Dispositifs de mesure et d'analyse	53
3.1 Description des échantillons	53
3.1.1 Élaboration des échantillons	53
3.1.2 Spectroscopie d'absorption	56
3.1.3 Spectroscopie de photoluminescence	58
3.1.4 Section efficace d'absorption	60
3.2 Dispositif de spectroscopie pompe-sonde	61
3.2.1 Principe de la spectroscopie pompe-sonde	61
3.2.2 Génération des impulsions pompe et sonde	62
3.2.3 Description du dispositif de mesure	68
3.3 Méthode d'analyse des spectres d'absorption transitoire	75
3.3.1 Obtention de spectres d'absorption transitoire	75
3.3.2 Analyse par ajustement du spectre d'absorption linéaire	79
3.3.3 Analyse par déformation du spectre d'absorption linéaire	81
3.3.4 Analyse par intégration spectrale : méthode des moments	86

4 Interactions entre excitons dans les nanotubes	91
4.1 Présentation des spectres d'absorption transitoire	93
4.1.1 Interprétation de l'absorption transitoire	93
4.1.2 Séparation des différentes contributions	98
4.1.3 Relaxation vers S_{11} de la population excitonique	100
4.2 Dynamique de relaxation des excitons S_{11}	105
4.2.1 Absorption transitoire à résonance	105
4.2.2 Absorption transitoire hors-résonance	105
4.2.3 Interprétation de la dynamique	111
4.3 Saturation de l'absorption	116
4.3.1 Étude du coefficient d'absorption à énergie fixée	117
4.3.2 Saturation de la force d'oscillateur	123
4.3.3 Rôle de l'annihilation exciton-exciton	126
4.4 Interactions intrasousbandes	129
4.4.1 Contexte	130
4.4.2 Limite aux faibles densités	131
4.4.3 Comparaison avec la modélisation	134
4.5 Interactions intersousbandes	137
4.5.1 Contexte	138
4.5.2 Comparaison des effets intra et intersousbandes	140
4.5.3 Discussion	143
5 Transfert d'énergie dans les composés nanotubes/porphyrines	147
5.1 La molécule de tétraphényle-porphyrine	149
5.1.1 Les porphyrines	149
5.1.2 Propriétés optiques de la tétraphényle-porphyrine	150
5.2 Composé nanotube de carbone/porphyrine	151
5.2.1 Fonctionnalisation non-covalente des nanotubes	152
5.2.2 Spectres d'absorption	153
5.2.3 Démonstration d'un transfert d'énergie	156
5.3 Dynamique du transfert d'énergie	159
5.3.1 Stabilité d'échantillons en phase solide	159
5.3.2 Relaxation de la porphyrine	162
5.3.3 Transfert vers les nanotubes de carbone	165
5.3.4 Étude des spectres d'absorption transitoire	168
5.3.5 Dynamique des états intermédiaires	171
5.4 Mécanisme de transfert	173
5.4.1 Mécanisme de type Förster	173
5.4.2 Mécanisme de type Dexter	176

Conclusion et Perspectives	181
-----------------------------------	------------

Appendices

A	Éléments de calcul des effets à N corps	185
A.1	Effets intrasousbandes	185
A.1.1	Décalage	185
A.1.2	Renormalisation la réduction de force d'oscillateur	186
A.2	Effets intersousbandes	186
	Bibliographie	207

Introduction

Les nanosciences ont connu un essor remarquable ces trente dernières années. Les progrès dans l'élaboration et la caractérisation des nanostructures ont permis d'envisager leur application dans des disciplines aussi variées que l'électronique, l'optique, la chimie ou la biologie. L'intérêt de la maîtrise de la confection de nanostructures ne se limite pas à la seule miniaturisation des composés macroscopiques (par exemple des composants électroniques).

Principalement deux phénomènes confèrent aux nanostructures des propriétés particulières absentes de leurs équivalents macroscopiques : les effets d'interface et les effets de confinement quantique. Lorsque les dimensions d'un matériau deviennent nanométriques, une fraction notable des atomes se situent alors en surface et les effets d'interface deviennent substantiels. Ainsi, des nanoparticules sont utilisées en catalyse de réactions chimiques vu leur excellent rapport surface/masse volumique. De plus, la grande surface spécifique des nanostructures ouvre la voie au contrôle de leurs propriétés par l'interaction avec leur environnement physico-chimique. En outre, les effets de confinement quantique sont prépondérants à cette échelle, proche de la longueur d'onde de De Broglie des électrons. Ainsi, la structure électronique d'une nanoparticule présente autant de similarités avec le spectre énergétique discret d'une molécule qu'avec la structure de bandes du matériau massif de même nature.

Dans ce contexte, les nanotubes de carbone forment une nanostructure singulière. Un nanotube est composé d'une monocouche atomique d'atomes de carbone enroulée en un cylindre. Ses dimensions typiques sont d'environ un nanomètre de diamètre et d'un micron de longueur. Ainsi, le nanotube est un objet dont une dimension est quasiment macroscopique, les deux autres nanométriques. Sa géométrie cylindrique implique que tous ses atomes se situent à sa surface. On s'attend alors à des effets d'interface notables. En ce qui concerne les propriétés électroniques, sa grande longueur lui confère une structure de bandes comme dans les solides, le confinement latéral donne lieu à la formation d'un ensemble discret de sous-bandes.

La structure originale des nanotubes conduit à de nombreuses propriétés mises à profit dans des champs d'application variés. Le caractère covalent des liaisons entre atomes permet des propriétés mécaniques exceptionnelles, par exemple un module d'Young pouvant dépasser le térapascal (à comparer à 0,2 TPa pour l'acier) [1]. Cette propriété est notamment investie dans le renforcement de solidité de matériaux, par exemple dans des pales d'éoliennes [2]. Par ailleurs, la mobilité électronique élevée des nanotubes ainsi que leur caractère semi-conducteur (à la différence du graphène) permettent d'envisager des applications à des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique. Par exemple, l'association de 200 transistors à effet de champ à base de nanotubes a permis le traitement d'instructions logiques élémentaires [3]. Des applications en imagerie bio-médicale sont même envisagées dans la mesure où la luminescence des nanotubes dans le proche infrarouge se situe dans la zone de relative transparence

des tissus biologiques [4].

De manière générale, le fonctionnement d'un dispositif optique ou électronique place le matériau utilisé dans une situation où les porteurs de charge sont hors-équilibre. Il en résulte le plus souvent une altération des propriétés du composé. Par exemple, la densité de porteurs injectés dans un laser à semi-conducteurs modifie le spectre, le gain ou encore le courant de seuil du dispositif [5]. La densité de porteurs photo-crées dans une cellule photovoltaïque a une influence sur son spectre d'absorption et son efficacité [6]. De plus, les phénomènes de relaxation de cette distribution hors-équilibre déterminent les propriétés dynamiques et le point de fonctionnement du dispositif. Par exemple dans un laser, la relaxation des porteurs par émission stimulée est en compétition avec la relaxation par émission spontanée ou par recombinaison non radiative. D'un point de vue plus académique, l'étude des propriétés optiques hors-équilibre permet de mieux comprendre les interactions entre porteurs dans les matériaux.

Dans ce contexte, les nanotubes de carbone forment un système modèle attractif car les interactions coulombiennes y sont particulièrement exaltées. Deux conséquences de la structure originale des nanotubes sont à l'origine de cette exaltation. Premièrement, l'état lié de plus basse énergie d'un système hydrogénoïde unidimensionnel s'effondre : son énergie de liaison diverge [7]. On s'attend alors à une forte interaction électron-trou dans un système réel quasiment 1D tel qu'un nanotube ou un fil quantique. Deuxièmement, l'extension spatiale des fonctions d'onde électroniques dans les nanotubes est de l'ordre de grandeur du diamètre et s'étalent donc à l'intérieur et à l'extérieur de la monocouche atomique cylindrique. Bien que le nanotube puisse être partiellement rempli par de petites molécules, et parfois entouré d'une matrice (polymères, surfactants), son environnement diélectrique est nécessairement moins dense que dans le cas des fils quantiques constitués d'un matériau massif de forte permittivité diélectrique. Plus précisément, la permittivité relative dans les nanotubes de carbone est estimée à environ 1,8 pour des nanotubes en micelles [8], à comparer à la valeur de 10 à 20 dans les semi-conducteurs usuels [9]. Ainsi, l'environnement diélectrique réduit des nanotubes de carbone conduit à un moindre écrantage des interactions coulombiennes.

Une des conséquences principales se situe dans la nature des excitations élémentaires qui sont alors constituées de paires électron-trou liées, appelées excitons. L'énergie de liaison de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt [10, 11], bien supérieure à l'énergie thermique à température ambiante de 26 meV, est considérable par rapport aux valeurs usuelles dans les autres nanostructures (par exemple de quelques milli-électronvolts dans les matériaux massifs à environ 30 meV dans un fil quantique de GaAs) [12, 13]. Elle est dans les nanotubes de l'ordre du tiers de l'énergie de gap et influence donc de manière drastique le spectre des niveaux d'énergie du nanotube et par conséquent ses propriétés optiques. Le nanotube est donc un objet de choix pour étudier les interactions coulombiennes entre porteurs d'une distribution hors-équilibre. Une description théorique précise des propriétés optiques doit donc dépasser le cadre des électrons indépendants pour prendre en compte les corrélations entre charges.

La spectroscopie pompe-sonde est une technique particulièrement adaptée à l'étude expérimentale d'une distribution électronique hors-équilibre [14, 15]. Une première impulsion intense, dite pompe, permet d'exciter le système étudié en plaçant hors-équilibre sa distribution électronique. Puis une deuxième impulsion d'intensité plus faible, dite

sonde, traverse l'échantillon après un retard contrôlé par l'expérimentateur. La mesure de la transmission de cette sonde donne alors accès au spectre d'absorption hors-équilibre de l'échantillon excité. Cette technique présente une double résolution spectrale et temporelle.

L'information temporelle permet de cerner les processus impliqués dans la relaxation vers l'état fondamental (relaxation intersousbandes ou interbandes, radiative ou non-radiative, influence des collisions entre particules). En ce qui concerne les nanotubes de carbone, les progrès dans l'individualisation des nanotubes a permis d'étudier la relaxation intrinsèque à un nanotube, en évitant les échanges internanotubes prépondérants dans les fagots [16]. Les travaux portant sur de tels échantillons montrent que la dynamique de relaxation des excitons est dominée par des collisions entre excitons dans un système 1D [17,18]. Mais une étude de la dynamique sans étude spectrale peut conduire à une interprétation erronée de la variation de transmission observée.

Dans le cas d'une excitation suffisamment intense, l'information spectrale permet d'estimer les déformations des raies d'absorption (par exemple réduction de force d'oscillateur, décalage, élargissement) portant la signature des effets à N corps, en particulier des interactions coulombiennes. Pourtant, malgré les nombreuses études de nanotubes de carbone par spectroscopie pompe-sonde, l'interprétation des spectres d'absorption transitoire reste mal comprise. Pendant longtemps, les études étaient effectuées seulement en configuration dite dégénérée, où pompe et sonde sont de même fréquence, et n'envisageaient donc qu'un photoblanchiment de la transition étudiée. Plus récemment, des études spectrales se sont portées sur la recherche de nouvelles quasi-particules [19,20] mais sans étude systématique en termes de déformation élémentaire des raies. Cette interprétation n'a été envisagée que dans une étude récente par Koyama *et al.* sur une seule transition [21]. Mais un échantillon comprenant de nombreuses espèces de nanotubes menant à un encombrement des spectres gêne une analyse spectrale avancée. D'un autre côté, l'élargissement et la réduction de force d'oscillateur d'une transition des nanotubes ont été mis en évidence par spectroscopie de saturation en régime continu sur un échantillon très polydispersé [22]. Mais cette approche ne permet une étude qu'en régime stationnaire ne donnant pas d'information sur la dynamique de relaxation.

Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale par spectroscopie pompe-sonde de différentes solutions micellaires de nanotubes de carbone. L'encombrement spectral réduit d'une solution enrichie en espèce (6,5) nous permet d'étudier les interactions entre excitons ainsi que leur dynamique de relaxation. Par ailleurs, la sensibilité à l'environnement des nanotubes est mise à profit dans des composés hybrides où la fonctionnalisation non-covalente par des colorants permet d'ouvrir une nouvelle voie d'excitation des nanotubes. Dans ce cadre, l'accordabilité spectrale de notre dispositif permet d'une part d'exciter les nanotubes directement ou suivant cette nouvelle voie, et d'autre part de sonder les différentes transitions du composé hybride dans le but de cerner les états électroniques impliqués dans le transfert.

Le chapitre 1 est consacré aux propriétés optiques linéaires des nanotubes de carbone, fortement façonnées par leur géométrie quasi unidimensionnelle. Dans un premier temps, un modèle à électrons indépendants permettra de décrire qualitativement certaines des propriétés optiques, notamment leur caractère semi-conducteur ou métal-

lique dépendant de leur enroulement. Puis un modèle excitonique sera développé pour prendre en compte l'influence sur le spectre d'absorption des interactions coulombiennes dans les nanotubes.

Le chapitre 2 présentera ensuite l'influence des effets à N corps sur les propriétés optiques non-linéaires des nanotubes. Dans un premier temps nous décrirons qualitativement les signatures caractéristiques des effets à N corps sur le spectre d'absorption, assimilables en première approximation à une réduction de force d'oscillateur, un décalage et un élargissement. Du fait de la longue portée des interactions dans les nanotubes et des effets de corrélations qui en résultent, la modélisation de ces effets est délicate. Nous présenterons alors une modélisation en perturbation au premier ordre inspirée de travaux théoriques sur les effets à N corps dans les puits quantiques [23, 24]. Des travaux antérieurs de notre groupe ont permis d'adapter ces calculs à l'estimation de la réduction de force d'oscillateur et l'élargissement des transitions au premier ordre en densité excitonique dans un système unidimensionnel [22]. En s'inspirant de travaux théoriques récents concernant les puits quantiques [25, 26], nous prolongerons ce modèle pour calculer le décalage des transitions excitoniques et généraliserons au cas des effets croisés entre sousbandes différentes.

Le chapitre 3 décrit les solutions micellaires de nanotubes individualisés étudiés dans cette thèse ainsi que le dispositif expérimental pompe-sonde permettant la mesure des propriétés optiques hors-équilibre de matériaux. Les méthodes de synthèse produisent des ensembles de nanotubes présentant différentes géométries d'enroulement, conduisant à un encombrement spectral des spectres d'absorption des échantillons bruts. Des progrès dans le traitement physico-chimique de ces échantillons ont permis d'une part, d'individualiser les nanotubes dans une solution micellaire (pour éviter le transfert d'excitons entre nanotubes), d'autre part, d'enrichir ces solutions pour ne conserver qu'une espèce de nanotube majoritaire (pour réduire l'encombrement spectral).

Nous détaillerons ensuite le dispositif de spectroscopie pompe-sonde utilisé dans le cadre de cette thèse. Les fréquences des faisceaux pompe et sonde sont indépendamment accordables dans le visible et le proche infrarouge, domaine couvrant les deux premières transitions excitoniques des nanotubes de petit diamètre. L'ensemble des configurations de fréquence de pompe et sonde nous est ainsi accessible. Pour finir nous présenterons différentes méthodes d'analyse des spectres d'absorption transitoire, en particulier la méthode des moments, permettant d'extraire quantitativement les grandeurs physiques pertinentes pour relier l'absorption hors-équilibre aux effets à N corps sans hypothèse sur la forme des raies.

Le chapitre 4 porte sur l'étude quantitative des interactions entre excitons dans les nanotubes à partir des résultats de spectroscopie pompe-sonde. L'accordabilité de notre dispositif permet notamment d'exciter une transition et d'en sonder une autre, éventuellement à plus haute énergie. Nous présentons une interprétation simple, déjà validée dans le contexte des semi-conducteurs bidimensionnels et qui permet d'interpréter ces spectres au voisinage des transitions excitoniques dans l'ensemble des configurations d'excitation et de sondage. Selon cette interprétation, ils sont le reflet des interactions entre excitons dans les nanotubes. La résolution temporelle du dispositif expérimental permet d'étudier le rôle des collisions dans la relaxation des porteurs, mettant en

évidence le caractère unidimensionnel des nanotubes. L'analyse du remplissage d'espace des phases des différentes sousbandes permet de donner un schéma complet de la dynamique des populations. La configuration pompe-sonde où une transition non peuplée est sondée permet de s'affranchir de la contribution du remplissage d'espace des phases à l'absorption transitoire et ainsi d'observer les signatures des effets intersousbandes. Cette approche originale nous permettra de comparer pour la première fois dans les nanotubes l'intensité relative des interactions entre excitons intrasousbande et intersousbandes.

La dernière partie de cette thèse prolonge l'étude précédente en s'intéressant à la dynamique de relaxation des excitons dans des composés hybrides à transfert d'énergie mettant à profit la sensibilité interfaciale des nanotubes pour créer de nouvelles fonctionnalités. Cette sensibilité est due à la géométrie singulière des nanotubes où tous les atomes se situent en surface. Il a notamment été montré que les propriétés des nanotubes pouvaient être modifiées par liaison covalente avec une molécule organique [27], par remplissage de nanotubes par de petites molécules [28] ou par confinement des phonons acoustiques par interaction avec un substrat [29].

Une voie de fonctionnalisation contrôlée des nanotubes consiste à combiner leurs propriétés exceptionnelles avec l'absorption efficace de molécules organiques. Dans ce contexte, une collaboration entre notre équipe et celle de Jean-Sébastien Lauret de l'ENS Cachan a permis le développement d'une méthode de synthèse originale et simple de composés hybrides nanotube/porphyrine [30] présentant un transfert d'énergie efficace des molécules de porphyrines vers les nanotubes [31]. Ce type de matériau s'inscrit dans le contexte de l'émergence de cellules photovoltaïques de type Grätzel où la collection de photons est effectuée par des composés organiques, de coût et de masse volumique faibles, et la conduction électrique est assurée par des matériaux inorganiques nanostructurés, permettant un excellent rapport surface effective sur masse [32,33]. La grande surface spécifique des nanotubes et leur bonne conductivité électrique en font de bons candidats pour une utilisation dans ces cellules hybrides. Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque hybride à base de nanotubes et d'un polymère photosensible de la famille des polythiophènes a déjà été démontré [34]. Dans ce contexte, l'efficacité et la rapidité du transfert d'énergie sont des paramètres essentiels pour le rendement de la cellule.

Dans la continuité de ces travaux, le chapitre 5 présente l'étude de la dynamique du transfert d'énergie entre les porphyrines et les nanotubes de carbone par spectroscopie pompe-sonde. La dynamique du transfert est un aspect essentiel de ces dispositifs. Pour être une voie d'excitation efficace, le transfert doit en effet être rapide devant les autres voies de relaxation. En vue d'améliorer le contrôle des propriétés des composés hybrides, le but de cette étude est aussi d'identifier les transitions impliquées et d'en déduire les mécanismes à l'œuvre lors du processus. Le dispositif de spectroscopie pompe-sonde à deux couleurs est pour cela intéressant car il permet d'une part d'exciter les nanotubes directement ou par l'intermédiaire des porphyrines, et d'autre part de sonder les différentes transitions du complexe afin d'identifier les niveaux d'énergie impliqués dans le processus. Nos résultats confirment l'efficacité élevée du transfert d'énergie entre porphyrines et nanotube en montrant que la porphyrine retournait rapidement à l'état fondamental. De plus, chaque espèce de nanotube présente un accroissement similaire de

INTRODUCTION

leur population excitonique confirmant que les composés hybrides porphyrine/nanotube permettent une excitation uniforme de l'ensemble des nanotubes [35].

1

Propriétés optiques linéaires des nanotubes

Sommaire

1.1 Propriétés électroniques des nanotubes	15
1.1.1 Propriétés géométriques	15
1.1.2 Structure électronique : modèle à un électron	19
1.2 Propriétés optiques	23
1.2.1 Modèle à un électron	23
1.2.2 Effets excitoniques	26

Les propriétés électroniques et optiques remarquables des nanotubes de carbone reposent sur leur structure originale, notamment le caractère quasi-unidimensionnel. Une des conséquences de cette dimensionnalité est l'importance des interactions coulombiennes dans les nanotubes. Dans un premier temps, la description de la structure géométrique des nanotubes nous permettra de déterminer dans le cadre d'un modèle à électrons indépendants leur structure de bande, à la base des propriétés optiques (plus de détails sur ces propriétés sont disponibles par exemple dans les références [36, 37]). Mais négliger les interactions coulombiennes dans les nanotubes ne donne qu'une description incomplète de ses propriétés optiques. Nous développeront alors un modèle excitonique et ses conséquences sur les propriétés optiques des nanotubes.

1.1 Propriétés électroniques des nanotubes

1.1.1 Propriétés géométriques

Structure cristalline

Un nanotube de carbone mono-paroi peut être décrit comme une structure cylindrique formée par l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. Le diamètre d'un nanotube est typiquement de l'ordre du nanomètre, sa longueur pouvant varier de quelques nanomètres au millimètre. Ce rapport d'aspect considérable fait du nanotube de carbone un objet quasiment unidimensionnel. Un feuillet de graphène est une structure bidimensionnelle plane formée d'une mono-couche d'atomes de carbone constituant un réseau hexagonal régulier (structure en nid d'abeille). L'hybridation des

orbitales atomiques des atomes de carbone est de type sp^2 , comme dans la molécule de benzène, et la distance entre atomes de carbone liés vaut $a_{C-C} = 0,142$ nm. La figure 1.1 présente le réseau du graphène dont les vecteurs de base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) sont reliés aux vecteurs de la base orthonormale (\vec{e}_x, \vec{e}_y) par :

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \vec{e}_x - \frac{a_0}{2} \vec{e}_y, \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \vec{e}_x + \frac{a_0}{2} \vec{e}_y \quad (1.1)$$

où $a_0 = \sqrt{3}a_{C-C} = 0,246$ nm est la norme de ces vecteurs. Chaque maille élémentaire du graphène comprend deux atomes de carbone, par exemple A et A' sur la figure 1.1.

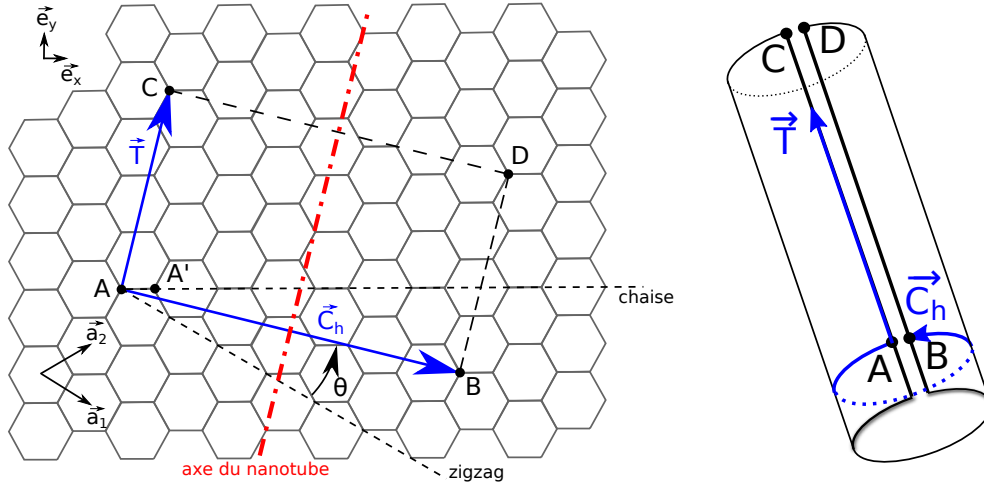


FIGURE 1.1 – Feuillet de graphène dont la maille élémentaire peut être définie par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Exemple de construction d'un nanotube d'indices chiraux (5, 2). Sa maille élémentaire est définie par les vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} .

La structure du nanotube est caractérisée par le vecteur \vec{AB} reliant deux atomes du réseau superposés lors de l'enroulement. Ce vecteur, noté \vec{C}_h , est appelé vecteur chiral et sa norme correspond à la circonférence du nanotube. Il s'écrit dans la base du graphène :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.2)$$

où $(n, m) \in \mathbb{N}^2$ sont appelés indices chiraux du nanotube et caractérisent entièrement ses propriétés géométriques, telles que son diamètre d , le vecteur translation \vec{T} (vecteur élémentaire du réseau du nanotube, donc orthogonal à \vec{C}_h), le nombre d'hexagone N constituant une maille élémentaire du nanotube et l'angle chiral θ défini comme l'angle entre \vec{a}_1 et \vec{C}_h :

$$d = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.3)$$

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 = -\frac{n+2m}{d_R} \vec{a}_1 + \frac{2n+m}{d_R} \vec{a}_2 \quad (1.4)$$

$$N = \frac{\|\vec{C}_h \wedge \vec{T}\|}{\|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2\|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (1.5)$$

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (1.6)$$

où d_R est le plus grand diviseur commun de $2m+n$ et $2n+m$.

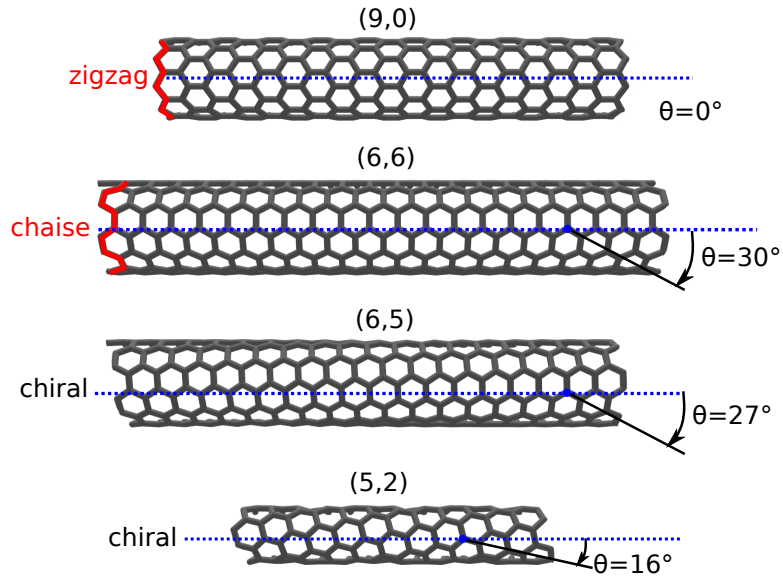


FIGURE 1.2 – Exemples de différents nanotubes. La ligne pointillée bleue est parallèle à l'axe du nanotube.

La symétrie du réseau hexagonal implique que l'intervalle $\theta \in [0, \pi/3]$ suffit à décrire l'ensemble des nanotubes possibles. Deux géométries particulières correspondent à des nanotubes achiraux : la géométrie zigzag d'indices $(n, 0)$ ou $(0, n)$ (correspondant respectivement à $\theta = 0$ et $\theta = \pi/3$), et la géométrie chaise (ou *armchair*) d'indices (n, n) (soit $\theta = \pi/6$), voir figure 1.2. Les autres nanotubes présentent une chiralité axiale¹, il ne sont pas superposables à leur image dans un miroir. Pour $n > m > 0$, le nanotube chiral (n, m) d'angle chiral $\theta \in [0, \pi/6]$ est l'image par réflexion de son

1. C'est à dire que la structure suit une géométrie en hélice comme par exemple pour un brin d'ADN ou encore un pas de vis.

énantiomère (m, n) d'angle chiral $\theta \in [\pi/6, \pi/3]$. Ils sont présents dans les mêmes proportions dans les échantillons macroscopiques (le mélange est racémique) et la plupart des expériences sur nanotube unique ne font pas en général la distinction entre les différents énantiomères. Dans la littérature, le couple d'indices (n, m) avec $n > m$ désigne alors par convention l'ensemble des nanotubes (n, m) et (m, n) . On restreint ainsi l'intervalle d'angles chiraux suffisant pour décrire l'ensemble des familles de nanotubes à $\theta \in [0, \pi/6]$.

chiralité	d (nm)	$\ \vec{T}\ $ (nm)	N	θ
(9,0)	0,71	0,43	18	0 °
(6,6)	0,83	0,25	12	30 °
(6,5)	0,76	4,1	182	27 °
(5,2)	0,50	0,90	26	16 °

TABLE 1.1 – Quelques exemples de paramètres de nanotubes de carbone.

Chaque hexagone contenant deux atomes de carbone, il y a donc $2N$ atomes par cellule élémentaire. On trouve par exemple $N = 20$ pour le nanotube chaise (10,0), $N = 26$ pour le nanotube (5,2) présenté figure 1.1 et $N = 182$ pour le nanotube chiral (6,5). De manière générale, les nanotube chiraux, de moindre symétrie que les nanotubes achiraux, présentent des valeurs élevées de N et de la taille de la cellule élémentaire $\|\vec{T}\|$.

Réseau réciproque

L'espace réciproque du graphène suit aussi un pavage hexagonal (différent de celui de l'espace réel) de vecteurs primitifs (\vec{b}_1, \vec{b}_2) tels que :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}(\vec{e}_x - \sqrt{3}\vec{e}_y), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}(\vec{e}_x + \sqrt{3}\vec{e}_y) \quad (1.7)$$

La première zone de Brillouin est hexagonale et comprend les points de haute symétrie Γ , M, K et K', qui ont un rôle particulier dans l'étude de la structure de bandes du graphène, voir figure 1.3. Leurs expressions en fonction des vecteurs (\vec{b}_1, \vec{b}_2) sont :

$$\vec{k}_\Gamma = \vec{0}, \quad \vec{k}_M = \frac{\vec{b}_1 + \vec{b}_2}{2} \quad (1.8)$$

$$\vec{k}_K = \frac{\vec{b}_1 + 2\vec{b}_2}{3}, \quad \vec{k}_{K'} = \frac{2\vec{b}_1 + \vec{b}_2}{3} \quad (1.9)$$

Dans le cas du nanotube, des vecteurs de base du réseau réciproque (\vec{K}_1, \vec{K}_2) sont définis à partir des vecteurs de l'espace réel \vec{C}_h et \vec{T} par :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0, \quad \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad (1.10)$$

Le vecteur \vec{K}_1 , colinéaire à \vec{C}_h , est perpendiculaire à l'axe du nanotube, le vecteur \vec{K}_2 est quant à lui parallèle à cet axe. Ils s'expriment en fonction des vecteurs de base du réseau réciproque du graphène par :

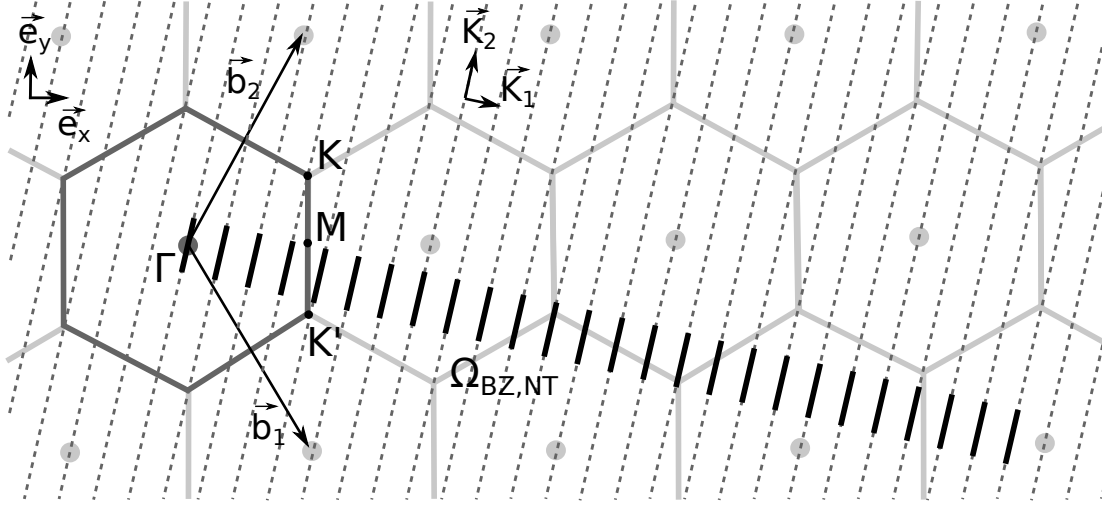


FIGURE 1.3 – Espace réciproque du graphène et sa première zone de Brillouin (hexagone gris foncé). Espace réciproque d'un nanotube (5, 2) (pointillés) et sa première zone de Brillouin (segments noirs).

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(t_2\vec{b}_1 - t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(-m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2) \quad (1.11)$$

Cette base (\vec{K}_1, \vec{K}_2) peut servir à décomposer un vecteur quelconque \vec{k} de l'espace réciproque en $\vec{k} = k_\perp \vec{K}_1 / \|\vec{K}_1\| + k_\parallel \vec{K}_2 / \|\vec{K}_2\|$.

Selon la direction de l'axe du nanotube, la périodicité dans l'espace réel est donnée par le vecteur \vec{T} . Si le nanotube est de longueur infinie, k_\parallel est alors continue et la première zone de Brillouin du nanotube selon cette direction est définie par $k_\parallel \in [-\pi/\|\vec{T}\|, \pi/\|\vec{T}\|]$.

Selon la direction perpendiculaire, remarquons que le vecteur $N\vec{K}_1$ appartient au réseau réciproque du graphène, au contraire des vecteurs $\mu\vec{K}_1$ avec $\mu \in \llbracket 1, \dots, N-1 \rrbracket$ (car t_1 et t_2 n'ont aucun diviseur commun). Ainsi, la première zone de Brillouin du nanotube dans cette direction est incluse dans $k_\perp \in [0, \|N\vec{K}_1\|]$. La condition aux limites périodiques imposée par l'enroulement selon \vec{C}_h implique une contrainte supplémentaire sur le réseau réciproque du nanotube : $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi\mu$ avec $\mu \in \mathbb{Z}$, soit $k_\perp = \mu\|\vec{K}_1\|$.

Ainsi, la première zone de Brillouin du nanotube est constituée de N segments de longueur $2\pi/\|\vec{T}\| = \|\vec{K}_2\|$ parallèles à l'axe du nanotube, voir figure 1.3.

1.1.2 Structure électronique : modèle à un électron

Structure de bandes

L'approximation des liaisons fortes permet une description simple de la structure de bandes d'un solide [38]. Dans ce cadre, la relation de dispersion des bandes π du graphène (issues des orbitales atomiques p perpendiculaires au plan du graphène)

s'écrit [39, 40] :

$$E_g^\pm(\vec{k}) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x\right) \cos\left(\frac{1}{2}a_0k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2}a_0k_y\right)} \quad (1.12)$$

où $\gamma_0 \simeq 2,7$ eV est l'intégrale de transfert entre atomes premiers voisins. Seules les interactions entre plus proches voisins sont considérées dans ce calcul et l'intégrale de recouvrement est négligée. Les signes \pm correspondent à deux bandes symétriques par rapport au plan $E = 0$. Les bandes du graphène au voisinage de la première zone de Brillouin sont représentées figure 1.4.

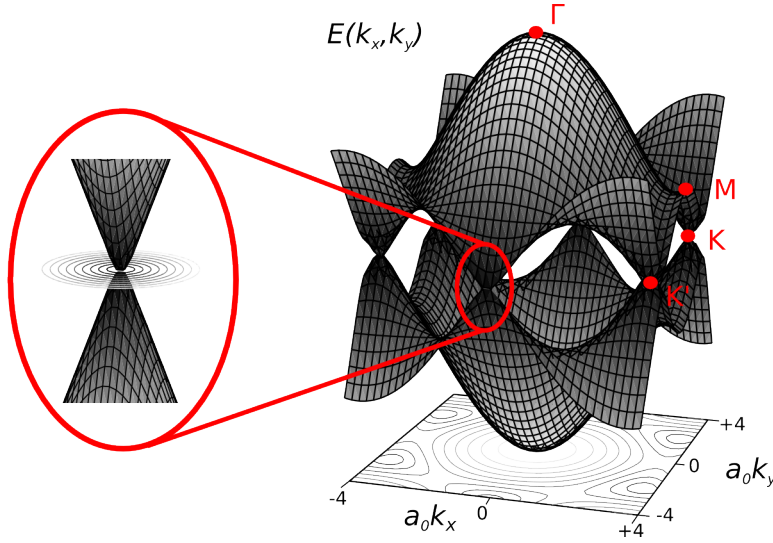


FIGURE 1.4 – Dispersion du graphène. Les deux bandes se rejoignent aux points K et K' d'énergie nulle. La dispersion est linéaire et isotrope au voisinage de ces points.

À température nulle, la bande inférieure est complètement remplie (bande de valence), la bande supérieure complètement vide (bande de conduction), le niveau de Fermi est situé en $E = 0$. Ces deux bandes se rejoignent au niveau des points K et K' définis précédemment. Ainsi, le graphène est un semi-conducteur à gap nul. Au voisinage de ces points particuliers, la dispersion du graphène est isotrope et linéaire.

Nous avons vu que l'enroulement du feuillet de graphène pour former un nanotube entraînait la quantification du vecteur d'onde selon la direction de \vec{C}_h . En première approximation, la structure de bandes du nanotube peut alors se déduire de celle du graphène par la méthode de repliement des bandes [41, 42]. Ainsi, la relation de dispersion du nanotube s'obtient en effectuant des coupes dans la structure de bandes du graphène suivant N plans portés par les N segments constituant l'espace réciproque du nanotube :

$$E_\mu = E_g(\vec{k} = \mu\vec{K}_1 + k_\parallel\vec{K}_2/\|\vec{K}_2\|) \quad (1.13)$$

avec $\mu \in \llbracket 1, \dots, N-1 \rrbracket$ et $k_\parallel \in [-\pi/\|\vec{T}\|, \pi/\|\vec{T}\|]$

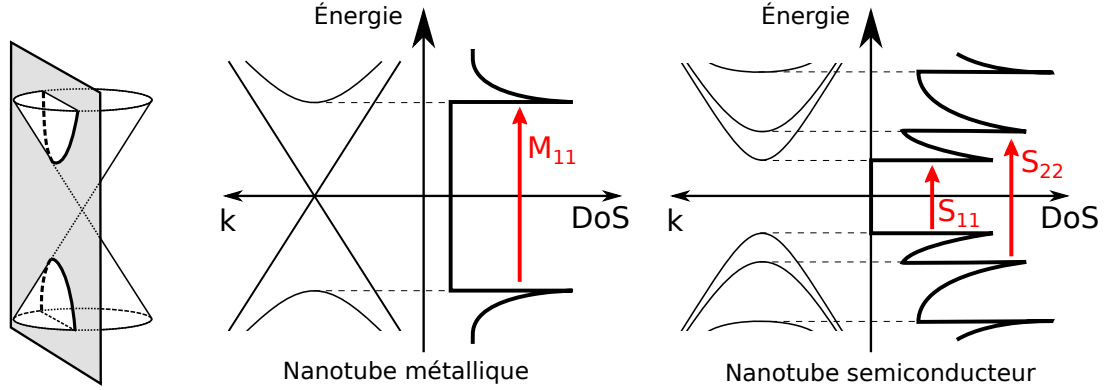


FIGURE 1.5 – Dispersions de nanotubes obtenues par repliement des bandes. Profil de la densité d'état (DoS), tiré de [43].

Chacune des N coupes définit alors deux sousbandes symétriques par rapport au niveau de Fermi. Remarquons que si une de ces coupes intercepte un point K, le nanotube présente une paire de bandes de valence et conduction jointes, le nanotube est alors métallique. Dans le cas contraire, les bandes de valence sont toutes disjointes des bandes de conduction, il n'existe donc pas d'état à l'énergie de Fermi. Le nanotube est alors semi-conducteur.

Pour déterminer le caractère semi-conducteur ou métallique d'un nanotube, il est suffisant de se restreindre à l'étude des sousbandes les plus proches du niveau de Fermi, donc au voisinage des points K. Dans le cadre de l'approximation d'une dispersion du graphène linéaire et isotrope autour des points K, on obtient une estimation de la relation de dispersion des nanotubes :

$$E_\mu(\vec{k}) = \pm \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}\gamma_0 a_0}{2} \delta k_\parallel\right)^2 + E_\mu^2}, \quad \text{où} \quad E_\mu = \frac{\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d} |3\mu - n + m| \quad (1.14)$$

avec $\mu \in \llbracket 1, \dots, N-1 \rrbracket$. $\delta k_\parallel = (\vec{k} - \vec{k}_K) \cdot \vec{K}_2 / \|\vec{K}_2\|$ représente la distance au point K selon la direction du plan de coupe. La grandeur $\gamma_0 a_0 / \sqrt{3}d$ représente une énergie caractéristique de l'écart entre sousbandes. L'énergie du bas de la sousbande d'indice μ vaut E_μ , dépendant du nombre $|3\mu - n + m|$. L'ensemble des valeurs permises pour ce nombre dépend du couple d'indices chiraux (n, m) :

$$\begin{aligned} n - m = 0 \bmod 3 &\Rightarrow |3\mu - n + m| = 0, 3, 6, 9, \dots \\ n - m \neq 0 \bmod 3 &\Rightarrow |3\mu - n + m| = 1, 2, 4, 5, 7, 8, \dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

L'énergie de bas de bande est donc non nulle pour tout μ si $(n - m)$ n'est pas un multiple de 3, le nanotube est alors semi-conducteur. En revanche, si $(n - m)$ est un multiple de 3, il existe un nombre μ tel que $E_\mu = 0$, le nanotube est métallique. Ainsi, statistiquement un tiers des nanotubes sont métalliques, deux tiers sont semi-conducteurs. Si $E_\mu \neq 0$, la dispersion est parabolique en bas de bande et tend vers une

dispersion linéaire à plus haute énergie. Dans le cas $E_\mu = 0$, la dispersion est linéaire en bas de bande, voir figure 1.5.

Le nombre $q = (n - m) \bmod 3$ permet donc de caractériser différentes familles de nanotubes : $q = 0$ pour un nanotube métallique, $q = \pm 1$ pour un nanotube semi-conducteur. Les nanotubes de $q = -1$ sont aussi dits de type I, ceux de paramètre $q = 1$ sont dits de type II. Les nombres I et II correspondent à $(2n + m) \bmod 3$.

Déformation trigonale

L'approximation linéaire de la dispersion du graphène est mise en défaut lorsque la distance aux points K devient importante. Le gradient d'énergie est en effet plus important dans la direction $\overrightarrow{K\Gamma}$ que dans la direction \overrightarrow{KM} , comme on peut le voir sur la figure 1.6b. Les courbes iso-énergétiques de la dispersion ne sont alors plus circulaires mais suivent une géométrie trigonale [44]. Cette déformation est d'autant plus importante pour des sousbandes d'ordre supérieur, pour des nanotubes de petit diamètre (car la distance entre plans de coupe est inversement proportionnelle à la circonférence d'après la relation 1.10), ou pour des nanotubes de type zigzag (donc faible angle chirale). Ainsi, les énergies de bas de bande E_μ dépendent non seulement du diamètre mais aussi de l'orientation des plans de coupe déterminée par l'angle chirale. Il en résulte qu'une coupe effectuée à une distance donnée du point K ne conduit pas à la même énergie de bas de bande selon qu'elle est située du côté du point M ou du point Γ .

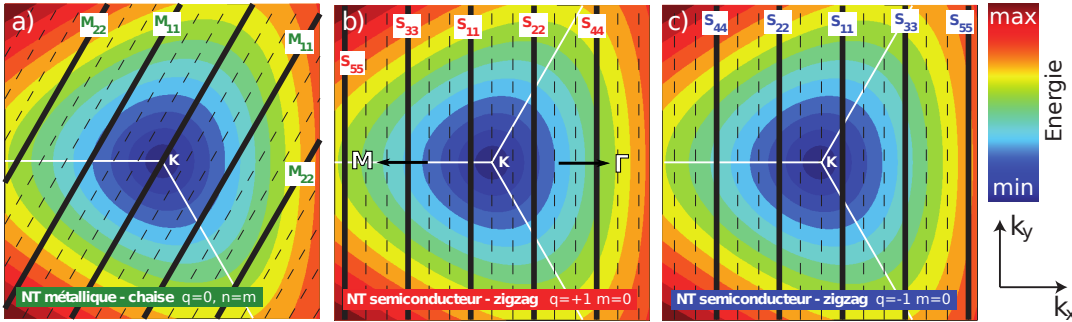


FIGURE 1.6 – Influence de la déformation trigonale sur la dispersion dans le cas d'un nanotube métallique chaise (a), de nanotubes semi-conducteurs pour $q = 1$ (b) et pour $q = -1$ (c), adapté de [45].

Densité d'état

La contribution d'une bande unidimensionnelle $\varepsilon(k)$ à la densité d'état s'écrit [46] :

$$n(E) = 2 \sum_i \int \frac{dk}{\Omega_{BZ}} \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right|^{-1} \quad (1.16)$$

où le facteur 2 provient de la dégénérescence de spin, $\Omega_{BZ} = \int_{BZ} dk$ est la taille de la première zone de Brillouin des nanotubes et les k_i sont les solutions de l'équation

$E - \varepsilon(k_i) = 0$. Dans le cadre d'une dispersion linéaire du graphène, la densité d'état des nanotubes s'écrit :

$$n(E) = \frac{2a_0}{\pi^2 \gamma_0 d} \sum_{\mu} g(E, E_{\mu}) \quad (1.17)$$

avec

$$g(E, E_{\mu}) = \begin{cases} |E|/\sqrt{E^2 - E_{\mu}^2} & \text{si } |E| > E_{\mu} \\ 0 & \text{si } |E| < E_{\mu} \end{cases} \quad (1.18)$$

Remarquons que la densité d'état diverge pour chaque énergie $E = E_{\mu} \neq 0$. Cette divergence en $(E - E_{\mu})^{-1/2}$ est caractéristique des systèmes unidimensionnels et est appelée *singularité de Van Hove*. Dans le cas des nanotubes métalliques, il existe un nombre μ tel que $E_{\mu} = 0$ qui conduit à $g(0, E_{\mu} = 0) = 1$, la densité d'état est donc non-nulle au niveau de Fermi. Dans le cas des nanotubes semi-conducteurs, toutes les énergies de bas de bande sont non nulles, la densité d'état est alors nulle au niveau de Fermi. La largeur du gap dans la densité d'état est donnée par $\Delta E = 2\gamma_0 a_0 / \sqrt{3}d$. Notons que les singularités de Van Hove dans la densité d'état des nanotubes ont été observées expérimentalement par microscopie à effet tunnel [47, 48].

1.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanotubes seront développées à partir de la structure de bande décrite dans la section précédente. Comme les interactions coulombiennes sont notables dans les nanotubes, elles influencent radicalement les propriétés optiques. Un modèle excitonique sera alors développé pour rendre compte de manière plus précise du spectre d'absorption des nanotubes de carbone.

1.2.1 Modèle à un électron

Le coefficient d'absorption d'un système à l'énergie $\hbar\omega$, noté $\alpha(\hbar\omega)$, est déterminé par la compétition entre deux phénomènes antagonistes : la promotion d'un électron vers un état supérieur par absorption d'un photon, de probabilité $W_{\uparrow}(\hbar\omega)$, et la relaxation d'un électron vers un état inférieur par émission stimulée, de probabilité $W_{\downarrow}(\hbar\omega)$. Le coefficient d'absorption vérifie la relation $\alpha(\hbar\omega) \propto W_{\uparrow}(\hbar\omega) - W_{\downarrow}(\hbar\omega)$. Ces probabilités sont reliées à la structure électronique et peuvent être exprimées à l'aide de la règle d'or de Fermi :

$$\begin{aligned} W_{\uparrow}(\hbar\omega) &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum |M_{\mu\mu'}(k, k')|^2 \delta(E_{\mu'}(k') - E_{\mu}(k) - \hbar\omega) \cdot f(E_{\mu}(k)) \cdot (1 - f(E_{\mu'}(k'))) \\ W_{\downarrow}(\hbar\omega) &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum |M_{\mu\mu'}(k, k')|^2 \delta(E_{\mu'}(k') - E_{\mu}(k) - \hbar\omega) \cdot f(E_{\mu'}(k)) \cdot (1 - f(E_{\mu}(k'))) \end{aligned} \quad (1.19)$$

La somme est effectuée sur l'ensemble des transitions entre un état électronique d'impulsion k dans une sousbande indicée par μ et un autre état caractérisé par k' et

μ' . $M_{\mu\mu'}(k, k')$ est l'élément de matrice entre les états correspondants. La fonction delta assure la conservation de l'énergie. Sous cette écriture, l'état μ' est d'énergie supérieure à l'état μ . La grandeur $f(E_\mu(k))$ est le taux d'occupation de la bande μ à l'énergie $E(k)$ (soit la distribution de Fermi-Dirac dans le cas d'une population électronique à l'équilibre thermique).

La seule différence entre $W_\uparrow(\hbar\omega)$ et $W_\downarrow(\hbar\omega)$ réside dans le terme d'occupation : l'état de départ doit être occupé par un électron, l'état d'arrivée doit être vide d'après le principe d'exclusion de Pauli. Le bilan de ces deux phénomènes antagonistes s'écrit :

$$\begin{aligned} W(\hbar\omega) &= W_\uparrow(\hbar\omega) - W_\downarrow(\hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu, \mu'} \sum_{k, k'} |M_{\mu\mu'}(k, k')|^2 \delta(E_{\mu'}(k') - E_\mu(k) - \hbar\omega) \cdot [f(E_\mu(k)) - f(E_{\mu'}(k'))] \end{aligned} \quad (1.20)$$

L'énergie des transitions optiques (de 1 à 3 eV) est faible devant $2\gamma_0 \simeq 5,4$ eV, les états électroniques correspondant sont alors proches des points K. Des travaux théoriques ont montré que l'élément de matrice varie peu dans ce domaine d'énergie [49]. Ainsi, à température nulle, la probabilité de transition est donnée par :

$$W(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \sum_{v,c} \sum_{k,k'} \delta(E_c(k') - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (1.21)$$

où les indices c et v correspondent respectivement aux bandes de conductions (totalement pleines à température nulle) et aux bandes de valences (vides). Remarquons que dans ce cadre, la somme est directement proportionnelle à la densité d'états conjointe entre bandes de valence et de conduction. Cela signifie que le spectre d'absorption des nanotubes est dominé par les transitions entre paires de singularités de Van Hove.

Règles de sélection

La conservation de l'impulsion lors de l'absorption d'un photon donne une première règle de sélection. Dans le cas des nanotubes, l'énergie des transitions est de l'ordre de l'électron-volt, correspondant à une impulsion du photon de l'ordre de $5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Cette impulsion est faible devant $\pi/a_0 \simeq 10^{10} \text{ m}^{-1}$, largeur caractéristique de la première zone de Brillouin. Ainsi, lors d'une transition, le vecteur d'onde de l'électron est quasiment inchangé : $\Delta k = k' - k \simeq 0$. Une telle transition est donc verticale dans un diagramme de dispersion $E(k)$.

L'orientation de la polarisation du champ électrique par rapport à l'axe du nanotube (dirigé selon \vec{T}) conditionne aussi les transitions autorisées :

$$\begin{cases} \Delta\mu = 0 & \text{pour } \vec{E} \parallel \vec{T} \\ \Delta\mu = \pm 1 & \text{pour } \vec{E} \perp \vec{T} \end{cases}$$

On peut montrer que la polarisation du champ électrique affecte aussi l'intensité de la transition. On observe que l'absorption d'un nanotube est plus de dix fois plus faible pour une polarisation perpendiculaire à son axe que pour une polarisation parallèle [50, 51]. Ce phénomène est expliqué par un effet de dépolarisation dû au caractère

unidimensionnel du nanotube : un champ perpendiculaire à l'axe du nanotubes induit une accumulation de charges sur les parois opposées. Cette polarisation écrante alors partiellement le champ électrique incident [52, 53].

Ainsi, le spectre d'absorption est dominé par les contributions correspondant à des transitions entre bas de bandes (du fait des singularités de Van Hove) symétriques par rapport au niveau de Fermi (pour satisfaire $\Delta\mu = 0$). Dans le cas des nanotubes semi-conducteurs, ces transitions sont notées S_{11} , S_{22} , etc. Dans le cas des nanotubes métalliques, elles sont notées M_{11} , M_{22} , etc. Malgré leur intensité moindre, les transitions non symétriques $S_{i(i+1)}$ ont tout de même été mises en évidence à l'aide d'expériences de photoluminescence [51, 54]. Dans le cadre de l'approximation linéaire de la dispersion du graphène, l'énergie des transitions parallèles vaut :

$$S_{ii} = \frac{2\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d} p_i \quad \text{avec } p = 1, 2, 4, 5, 7, 8, \dots \quad (1.22)$$

$$M_{ii} = \frac{2\gamma_0 a_0}{\sqrt{3}d} 3i \quad \text{avec } i \in \mathbb{N}^* \quad (1.23)$$

Pour des nanotubes de diamètres de l'ordre du nanomètre, on obtient des énergies de transitions de l'ordre de l'électron-volt, soit dans le domaine du proche infrarouge et du visible. Dans le cadre de ces approximations, les énergies de transitions optiques sont inversement proportionnelles au diamètre du nanotube. Remarquons que pour un diamètre donné, les énergies de transitions suivent une suite simple : $S_{22} = 2S_{11}$, $M_{11} = 3S_{11}$, $S_{33} = 4S_{11}$, etc.

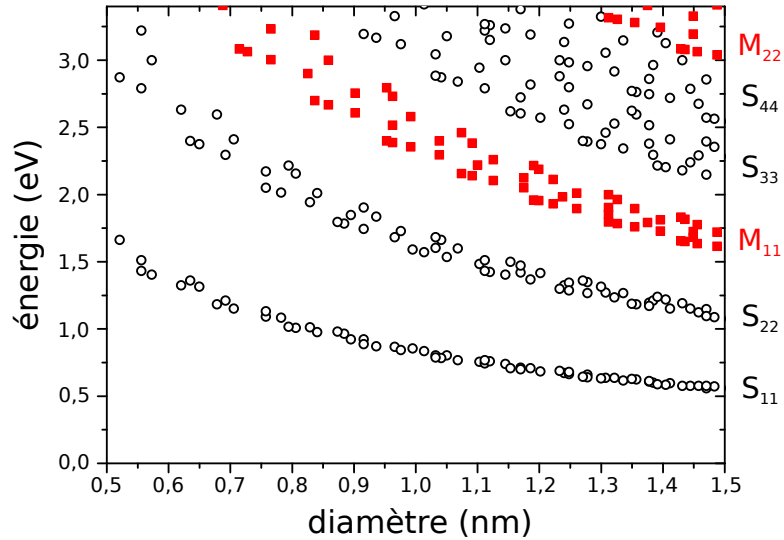


FIGURE 1.7 – Calcul des énergies de transition en fonction du diamètre prenant en compte la déformation trigonale, tiré de [55]. Remarquons l'ordre des transitions $S_{11} < S_{22} < M_{11} < \dots$.

Un calcul de ces énergies par un modèle de liaisons fortes prenant en compte la déformation trigonale est présenté figure 1.7. On remarque que l'énergie de la transition S_{11} est quasiment une fonction monotone du diamètre, en accord avec le résultat

simple en $1/d$. On observe aussi que pour un diamètre donné, les énergies de transition sont ordonnées selon $S_{11} < S_{22} < M_{11} < \dots$. Mais pour les transitions d'ordre supérieur, ou pour des nanotubes de petits diamètres, la dispersion des valeurs du fait de la déformation trigonale devient significative. D'autres effets négligés dans ce calcul permettent de compléter la détermination des propriétés optiques des nanotubes. D'une part, la courbure des nanotubes modifie le recouvrement entre orbitales atomiques. Un écart aux prédictions de la méthode par repliement des bandes peut donc être observé pour des nanotubes de petit diamètre où la courbure est importante. D'autre part, un système unidimensionnel tel qu'un nanotube présente de fortes interactions coulombiennes entre charges menant notamment à des effets excitoniques.

1.2.2 Effets excitoniques

Le modèle à électrons indépendants développé dans la première partie de ce chapitre permet d'obtenir une description simple des propriétés électroniques et optiques des nanotubes : caractère semi-conducteur ou métallique, transitions entre bas de bandes symétriques, etc. Mais l'importance des interactions coulombiennes dans un système unidimensionnel tel qu'un nanotube rend nécessaire leur prise en compte. Principalement deux effets découlent de ces interactions [56] :

- *Renormalisation du gap* : l'interaction répulsive entre électrons mène à une modification de l'énergie des états électroniques. Il en résulte une augmentation de l'énergie du gap : $E_g^{\text{norm}} > E_g$ [57, 58].
- *Interaction excitonique* : l'interaction attractive entre un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence mène à la formation d'états liés à plus basse énergie et d'un continuum au delà de l'énergie E_g^{norm} . La paire électron-trou formée est analogue à un système hydrogénoïde [59].

Nous commencerons par développer un modèle excitonique à trois dimensions avant d'étudier l'influence de la réduction de la dimensionnalité sur ces effets excitoniques. Nous verrons finalement quelles sont les conséquences de ces effets sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone.

À trois dimensions

Considérons une structure électronique constituée d'une bande de valence et une bande de conduction séparées par l'énergie de gap E_g . La dispersion de chaque bande est donnée par la masse effective de l'électron et du trou m_e^* et m_h^* . L'interaction entre deux charges q et q' distantes de r est donnée par la loi de Coulomb : $U(r) = qq'/4\pi\epsilon r$. Dans ce cadre, l'énergie d'un exciton dans un système tridimensionnel est donnée par [38, 60] :

$$E_n(K) = E_g^{\text{norm}} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon)^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \quad (1.24)$$

où μ est la masse réduite de l'exciton donnée par $\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$, $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$ est le vecteur d'onde du centre de masse de l'exciton. Le dernier terme correspond simplement à la relation de dispersion de l'exciton dans une bande donnée. Le terme en $1/n^2$ est caractéristique d'un système hydrogénoïde. La structure de bandes est alors constituée d'un ensemble de bandes discrètes (n fini) correspondant à des paires

électron-trou liées, et d'un continuum dont le bas de bande est donné par ($n = \infty$) correspondant à des paires électron-trou libres, voir figure 1.8. On définit l'énergie de liaison E_b comme la différence entre le bas de la bande la plus basse ($n = 1$) et le bas du continuum ($n = \infty$). L'exciton peut aussi être caractérisé par la longueur caractéristique représentant la distance entre l'électron et le trou, le rayon de Bohr. Dans le cadre de ce modèle, l'énergie de liaison et le rayon de Bohr valent à trois dimensions [60] :

$$E_b^{3D} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon)^2} = \frac{\hbar^2}{2\mu(r_B^{3D})^2} \quad (1.25)$$

$$r_B^{3D} = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{\mu e^2} \quad (1.26)$$

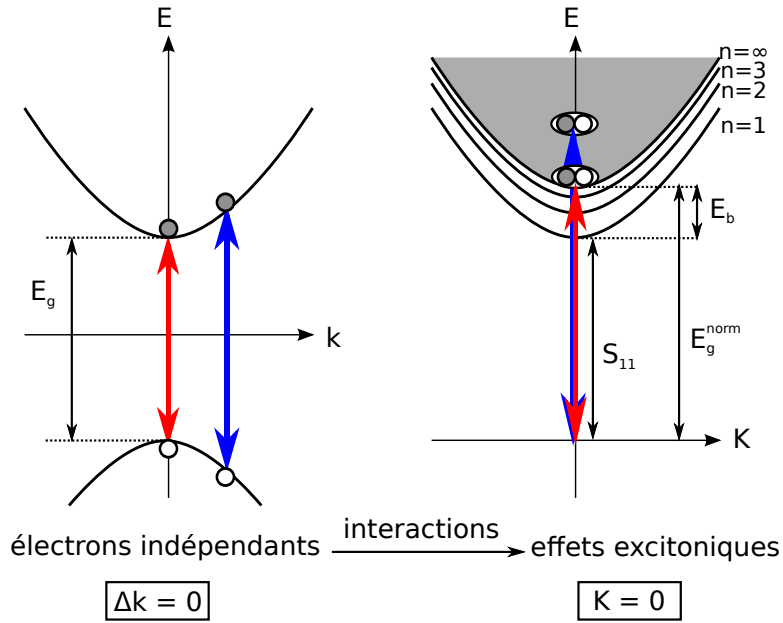


FIGURE 1.8 – Structure de bandes selon un modèle à électrons indépendants (gauche) et selon un modèle prenant en compte les interactions coulombiennes (droite). Cette description fait intervenir des états liés hydrogénoïdes. Les transitions électroniques verticales ($\Delta k = 0$) correspondent à des transitions excitoniques à $K = 0$ (flèches rouges et bleus).

Les propriétés optiques portent la signature de ces effets excitoniques. Comme l'impulsion d'un photon optique est négligeable devant le vecteur d'onde caractéristique du réseau cristallin, le vecteur d'onde de l'électron est inchangé lors des transitions optiques : $\Delta \vec{k} \simeq \vec{0}$ (voir schéma à électrons indépendants de la figure 1.8). En introduisant le vecteur d'onde du trou, cette relation s'écrit $\vec{k}_e \simeq -\vec{k}_h$. Cela conduit à une contrainte forte sur le vecteur d'onde K des excitons interagissant avec les photons, les transitions sont alors verticales et de vecteur d'onde excitonique nul : $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h \simeq \vec{0}$. Les états du continuum participant à l'absorption sont donc situés sur une ligne correspondant à $\vec{K} \simeq \vec{0}$, voir figure 1.8. Pour n fini, seul le bas de bande contribue à l'absorption, ce qui mène à la formation d'un ensemble de raies discrètes comme par

exemple dans un atome, voir la figure 1.9 comparant l'allure du spectre d'absorption sans et avec effets excitoniques [38].

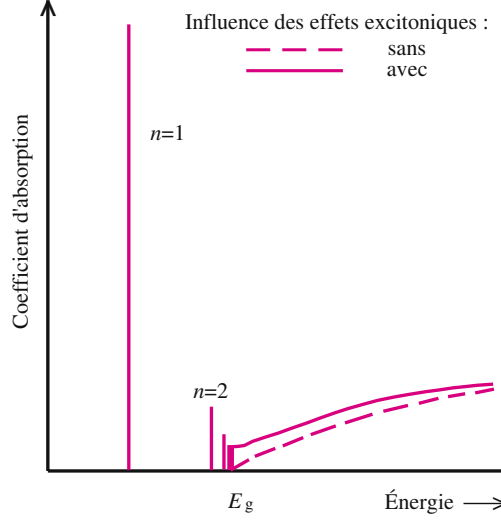


FIGURE 1.9 – Schéma d'un spectre d'absorption d'un semi-conducteur avec prise en compte des effets excitoniques. Tiré de [38].

Il est donc possible d'évaluer l'importance des effets excitoniques en étudiant les propriétés optiques. L'influence du matériau se situe dans la permittivité ϵ et dans la masse réduite des porteurs. D'une part, un écrantage important des interactions (ϵ grand) mène à une énergie de liaison faible et une distance électron-trou élevée. Dans les semi-conducteurs massifs usuels, la permittivité relative est plutôt élevée, de l'ordre de 10 à 15. D'autre part, la masse effective des porteurs dans les semi-conducteurs est bien plus faible que celle de l'électron. Ainsi, l'énergie de liaison excitonique dans les semi-conducteurs massifs est très faible devant celle de l'atome d'hydrogène (13,6 eV) et aussi devant l'énergie de gap de l'ordre de 1 à 2 eV. Par exemple, dans le cas de l'arséniure de gallium massif dont $\epsilon_r = 13$ [9] et de gap $E_g = 1,424$ eV, l'énergie de liaison vaut environ 5 meV et le rayon de Bohr est de l'ordre de 10 nm [12,61]. Les effets excitoniques sont alors inobservables à température ambiante car $kT_{\text{amb}} \simeq 26$ meV. Remarquons aussi que l'extension spatiale de l'exciton est en général supérieure à la taille de la maille élémentaire du cristal. Un tel exciton est dit *exciton de Wannier* [62].

À deux dimensions

À deux dimension, le problème est aussi exactement soluble et donne pour l'énergie de liaison et le rayon de Bohr [38] :

$$E_b^{2D} = 4E_b^{3D}, \quad r_B^{2D} = \frac{r_B^{3D}}{2} \quad (1.27)$$

Ainsi, confiner le mouvement de l'exciton à deux dimensions conduit à une augmentation notable de l'énergie de liaison excitonique. En outre, la réduction de la dimensionnalité a aussi une influence sur un autre paramètre clé déterminant l'énergie

de liaison : l'écrantage des interactions coulombiennes. Dans le cas d'un puits quantique étroit, la fonction d'onde de l'exciton s'étend au delà de la largeur du puits. L'énergie de liaison dépend donc aussi de la permittivité relative du matériau environnant le puits.

La réduction de la dimensionnalité de trois à deux mène donc en général à une énergie de liaison excitonique plus importante dépendant fortement de la largeur du puits et de l'environnement, ce qui est confirmé expérimentalement. Les valeurs mesurées d'énergie de liaison excitonique dans les puits quantiques de semi-conducteurs sont de l'ordre de quelques dizaines de milli-electronvolts [12].

Cas des nanotubes de carbone

Dans un matériau unidimensionnel, les effets excitoniques sont *a priori* encore plus marqués. En effet, pour un système unidimensionnel idéal, l'énergie de liaison diverge [7]. Dans le cas d'un système réel quasi-unidimensionnel, l'évaluation théorique de ces effets doit dépasser le cadre d'un système strictement 1D. Principalement deux types d'approches ont été développées. Une voie consiste à partir d'une modélisation tridimensionnelle dans laquelle est pris en compte le confinement apporté par la largeur faible mais finie du système. Cette approche a été utilisée avec succès pour les fils quantiques de semi-conducteur [63]. Une autre voie consiste en une régularisation *ad hoc* de la forme du potentiel coulombien [7, 64]. Cette approche permet de rester dans un cadre de description 1D mais introduit des paramètres supplémentaires dans la description. Ces nouveaux paramètres sont alors en général déterminés pour reproduire les résultats expérimentaux. Ce point sera discuté plus en détails section 2.2.1.

Les effets excitoniques ont été mis en évidence dans diverses structures unidimensionnelles. Dans le cas des fils quantiques, une énergie de liaison de 27 meV pour un fil quantique de GaAs de 4,5 nm de large (parmi les plus étroits) a pu être observée [13], en accord avec des estimations théoriques [63]. Cette valeur est plus grande que dans le matériau massif mais du même ordre de grandeur que dans un puits quantique de GaAs. Les fils quantiques de semi-conducteurs ne permettent donc pas de mettre en évidence une augmentation de l'énergie de liaison par un confinement 1D.

Dans ce cadre, les nanotubes de carbone présentent alors un intérêt remarquable dans la mesure où leur diamètre peut être inférieur au nanomètre, donc bien plus étroit que les fils quantiques de semi-conducteur. Le caractère excitonique des paires électron-trou dans les nanotubes a en effet été mis en évidence par des expériences de photoluminescence à deux photons [10, 65]. L'énergie de liaison de l'exciton dans les nanotubes dépend fortement de l'environnement : entre 250 et 400 meV pour des nanotubes encapsulés dans des micelles jusqu'à 700 meV pour des nanotubes suspendus [11]. Ces valeurs sont une fraction notable du gap de l'ordre de l'électron-volt. Les effets excitoniques ne peuvent donc pas être traités comme des perturbations dans les nanotubes de carbone. L'énergie de liaison est grande devant kT_{amb} , les excitons dans les nanotubes sont donc peu sensibles à l'agitation thermique. Ainsi, les effets excitoniques sont plus aisément observables dans les nanotubes de carbone que dans les nanostructures de semi-conducteurs 2D ou 1D.

En ce qui concerne la sensibilité à l'environnement, le nanotube est un cas extrême dans la mesure où tous ses atomes se trouvent en surface. Le rayon de Bohr dans

les nanotubes est de l'ordre du diamètre, environ 1 nm [22, 66]. La fonction d'onde s'étend donc notablement à l'extérieur du nanotube. La présence d'atomes ou molécules à proximité des parois du nanotube, à l'intérieur comme à l'extérieur, écranne alors partiellement les interactions coulombiennes entre charges du nanotube. C'est pourquoi l'énergie de liaison est plus faible dans un nanotube en micelle, donc un environnement dense, que dans un nanotube suspendu.

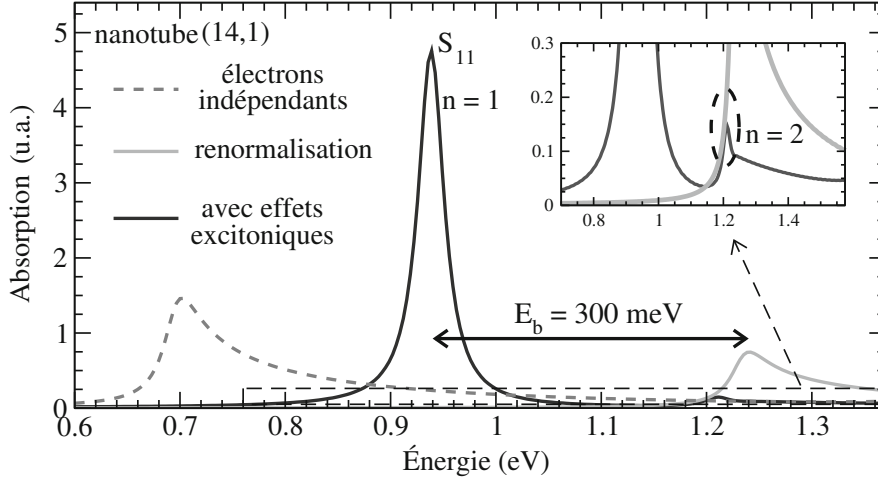


FIGURE 1.10 – Calcul du spectre d'absorption d'un nanotube semi-conducteur par un modèle à électrons indépendants (tirets gris). La prise en compte des interactions entre électrons de la bande de valence mène à une renormalisation du gap (ligne gris clair). Finalement, les effets excitoniques modifient considérablement l'allure et la position de la résonance (ligne gris foncé). Le spectre est dominé par les transitions vers l'état excitonique de plus basse énergie $n = 1$. Insert : zoom permettant de déceler la résonance $n = 2$. Figure adaptée de [67].

Détaillons certaines conséquences des effets excitoniques dans les nanotubes en présentant des résultats de travaux théoriques. La difficulté de la divergence de l'énergie de liaison dans un système 1D peut être dépassée en régularisant le potentiel coulombien [68, 69]. Un exemple de calcul du spectre d'absorption d'un nanotube par Malic *et al.* prenant en compte les effets excitoniques est présenté figure 1.10 [67]. En négligeant les interactions coulombiennes, le spectre d'absorption présente simplement une singularité de Van Hove en bas de sousbande. Dans un système réel, l'élargissement de la transition conduit à lisser cette singularité. L'interaction entre électrons de la bande de valence mène à une renormalisation du gap à plus haute énergie (*blue shift*). Les effets excitoniques font apparaître pour chaque sousbande une série de raies à plus basse énergie. La plus basse, correspondant à l'exciton de nombre quantique $n = 1$, domine le spectre d'absorption. Un insert permet de repérer la résonance correspondant à l'exciton $n = 2$ d'amplitude bien plus faible. Remarquons que dans les nanotubes de carbone, les termes de renormalisation du gap et l'énergie de liaison excitonique sont du même ordre de grandeur et se compensent donc partiellement (la compensation est même encore plus efficace que dans le calcul présenté figure 1.10) [70].

Cette figure permet aussi de prédire le sens de variation de l'énergie de résonance sous modification de l'environnement. Une augmentation de la constante diélectrique de l'environnement du nanotube augmente l'écrantage des interactions, diminuant à la fois l'énergie de renormalisation et l'énergie de liaison. Comme la première est plus importante que la seconde, il en résulte alors un décalage de la transition vers les basses énergies en direction de la résonance dans le cadre du modèle à électrons indépendants. Ceci permet notamment d'expliquer le décalage vers le rouge des transitions excitoniques des nanotubes lors de leur fonctionnalisation par des molécules organiques (voir section 5.2.2).

Les calculs de l'équipe d'Ermin Malic montrent par ailleurs que chaque résonance excitonique est majoritairement construite à partir d'une seule paire de sousbandes : l'exciton S_{ii} est dominé par les contributions des i -èmes bandes de valence et de conduction, l'influence des autres bandes étant négligeables.

Multiplet excitonique

La section précédente a expliqué les principales caractéristiques des effets excitoniques sur le spectre d'absorption des nanotubes mais l'observation de bandes d'absorption et d'émission supplémentaires nécessitent d'expliquer une autre conséquence des effets excitoniques [71–73]. La dégénérescence intervallée mène à une structure excitonique plus complexe. Chaque état hydrogénoïde de nombre quantique n associé à chaque paire de Van Hove est construit à partir de quatre bandes (une de valence et une de conduction pour chaque vallée), ce qui conduit à la formation de quatre bandes excitoniques [74].

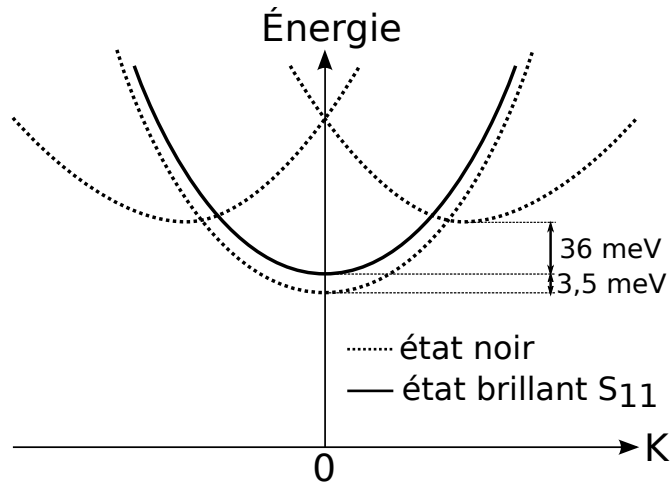


FIGURE 1.11 – Exemple de structure de bandes dans le cas d'un état excitonique $n = 1$ pour un nanotube chiral. Un seul état est optiquement actif (brillant), trois autres sont noirs.

La figure 1.11 présente les quatre bandes associées à un état hydrogénoïde de plus basse énergie ($n = 1$) pour un nanotube chiral. Deux bandes ont leur minimum en $K \neq 0$. Ils correspondent à un pseudo moment angulaire non nul et ne peuvent donc pas être impliqués dans des transitions optiques [74]. Un tel état optiquement inactif

est dit *noir*. Ces deux états excitoniques sont couramment appelés *Dark K-momentum excitons* dans la littérature. Les deux autres bandes ont leur minimum en $K = 0$. Un de ces excitons est optiquement actif (il est dit *brillant*), l'autre est noir. Leur position relative dépend de la symétrie de l'état hydrogénoïde déterminée par la parité du nombre quantique n . Pour n impair, le niveau noir est le plus bas en énergie. Pour un nanotube (6,5), les deux bandes excitoniques les plus hautes en énergie (de minimum à $K \neq 0$) présentent une énergie de bande de 36 meV plus grande que celle de l'état brillant [72]. L'écart entre l'exciton brillant et l'exciton noir de plus basse énergie est de 3,5 meV [16, 75, 76].

Même s'ils ne peuvent interagir directement avec des photons, les états noirs à $K \neq 0$ ont quand même une influence sur les spectres d'absorption et d'émission via des processus d'ordre deux impliquant un photon et un phonon, voir figure 1.12. Deux processus sont envisageables : absorption d'un photon et émission d'un phonon longitudinal optique (LO) d'énergie 170 meV créant un exciton noir à $K \neq 0$, relaxation d'un exciton noir par émission d'un photon et d'un phonon LO. Ainsi, une bande d'absorption est observée environ 200 meV au dessus de la transition excitonique associée à l'état brillant [71, 72] et une bande d'émission est observée à 130 meV sous l'exciton brillant [73]. Ces observations sont en accord avec des estimations théoriques [77]. Ces deux bandes d'absorption ou d'émission sont dites à *bande latérale de phonon* (souvent notées PSB pour *phonon side-band*).

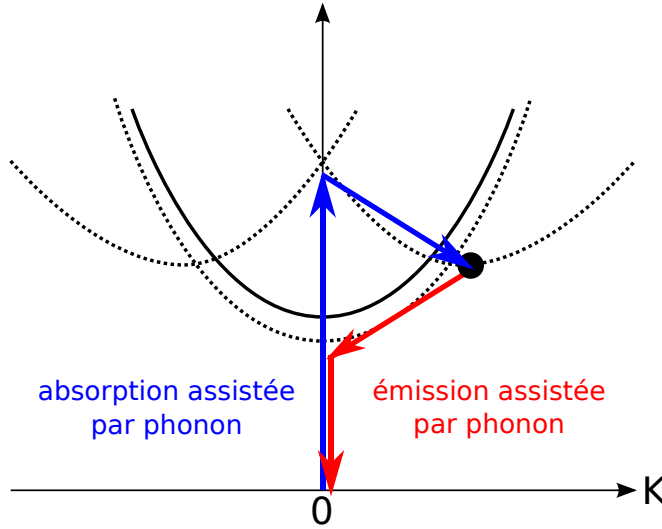


FIGURE 1.12 – Deux processus assistés par phonons impliquent des états noirs (dont l'un est représenté par un rond noir) sont décelables dans les propriétés optiques des nanotubes. Ils conduisent à une bande d'absorption 200 meV au dessus de la transition excitonique associée à l'état brillant, et une bande d'émission 130 meV sous cette transition.

Pour terminer, la prise en compte du spin conduit à décliner le schéma de niveaux présenté plus haut en deux multiplets : singulet et triplet (le couplage spin-orbite est négligeable dans les atomes légers comme le carbone [78]). La dégénérescence entre ces

deux multiplets est levée par l'interaction d'échange électron-trou. Néanmoins, les états triplets ne sont pas couplés à la lumière dans l'approximation dipolaire électrique.

Complexes excitoniques

Comme dans d'autres nanostructures, la possibilité de former des complexes à partir d'excitons dans les nanotubes a été évoquée. Des travaux théoriques ont notamment évalué les énergies de liaison de biexcitons (complexe de deux excitons) et de trions (complexe d'un exciton et d'une charge). Dans le cas du biexciton, un calcul prenant en compte des effets à N corps (notamment un écrantage des interactions) prédit une énergie de liaison négligeable [79] tandis que d'autres calculs moins complets prévoient une énergie de l'ordre de 50 à 200 meV [80, 81]. Dans les nanotubes de petit diamètre, l'énergie de liaison du trion est quant à elle estimée à environ 70 meV, soit un complexe stable à température ambiante [82]. Dans le cas de la formation de complexes stables, l'énergie du complexe est alors inférieure à la somme des énergies des excitons indépendants. Ainsi, par exemple, l'énergie de la transition de l'état excitonique X vers l'état du biexciton XX est inférieure à l'énergie de formation d'un nouvel exciton. De manière générale on s'attend donc à observer des signatures de ces complexes dans les propriétés optiques des nanotubes dans une gamme d'énergie de l'ordre de 200 meV sous la transition excitonique. La complexité des spectres d'absorption et d'émission linéaires d'échantillons de nanotubes rend délicat l'assignation des structures observées dans ces spectres. Dans ce cadre, les mesures optiques non-linéaires peuvent apporter des informations déterminantes. Plusieurs équipes ont ainsi pu mettre en évidence la formation de biexcitons [20, 83] ou trions [19, 20, 84] dans les nanotubes de carbone.

Bilan des effets excitoniques

Les nanotubes de carbone sont un matériau de choix pour étudier les effets excitoniques du fait de leur caractère unidimensionnel très marqué. L'énergie de liaison excitonique est de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt, soit un ordre de grandeur plus élevée que dans les nanostructures de semi-conducteurs usuels (puits et fils quantiques). Les effets excitoniques sont alors indispensables à la description des propriétés optiques des nanotubes. En conséquence, le spectre d'absorption des nanotubes est très riche. D'une part, une multitude d'états excitoniques est formée à partir de chaque i -ème paire de singularité de Van Hove : quatre états excitoniques pour chaque nombre quantique n . Même si un seul état de chaque quadruplet est brillant, des transitions vers des états noirs assistées par émission de phonons sont observées. D'autre part, des transitions impliquant des complexes excitoniques tels que des trions ou biexcitons peuvent aussi intervenir.

Mais la majorité de la force d'oscillateur de l'ensemble de ces états est concentrée dans le seul état brillant de nombre quantique $n = 1$. Cette transition dominant le spectre d'absorption et d'émission est ainsi notée simplement S_{ii} dans le cas de nanotubes semi-conducteurs et M_{ii} dans le cas de nanotubes métalliques.

2

Effets à N corps dans les nanotubes

Sommaire

2.1	Description qualitative des effets à N corps	36
2.1.1	Saturation d'absorption	36
2.1.2	Influence des interactions coulombiennes	38
2.1.3	Collisions	40
2.2	Modélisation des non-linéarités optiques	43
2.2.1	Caractéristiques de l'exciton	44
2.2.2	Remplissage d'espace des phases	45
2.2.3	Conséquences de la renormalisation : cas intrasousbande . . .	46
2.2.4	Conséquences de la renormalisation : cas intersousbande . . .	48
2.2.5	Élargissement	50
2.2.6	Bilan de la modélisation des effets à N corps	52

Les propriétés optiques d'un matériau dépendent fortement de la distribution de la population électronique. La maîtrise de ces effets est cruciale dans des dispositifs opto-électroniques. Par exemple, la densité de porteurs injectés dans un laser à semi-conducteurs modifie le spectre, le gain ou encore le courant de seuil du dispositif [5, 85]. Le spectre d'absorption et l'efficacité d'une cellule photovoltaïque dépend de la densité de porteurs photo-crées [6]. D'un point de vue général, l'étude des propriétés optiques hors-équilibre permet de mieux comprendre les interactions entre porteurs dans les matériaux [86, 87]. Dans ce contexte, le nanotube de carbone est un matériau de choix dans la mesure où son caractère unidimensionnel mène à des interactions coulombiennes exaltées.

De manière générale, les effets à N corps en interaction coulombienne peuvent être délicats à modéliser du fait de la longue portée de cette interaction et des effets de corrélation qui en résultent. Dans le cas des nanotubes de carbone, l'influence d'une population de charges libres sur le spectre d'absorption d'un nanotube (comprenant les transitions excitoniques) a été modélisée *ab initio* [88], mais les corrélations entre charges ont jusqu'à présent empêché l'étude de l'influence d'une population d'excitons sur ces propriétés optiques.

Dans le contexte de la délicate modélisation des effets à N corps, différentes équipes ont développé des théories de champ moyen pour estimer l'influence de la densité de

population excitonique sur la force d'oscillateur, l'énergie et la largeur des transitions excitoniques de structures bidimensionnelles [23,24,26]. Pour modéliser les mêmes effets dans les nanotubes, Nguyen *et al.* ont adapté ces calculs à un système unidimensionnel dans le cas de la réduction de force d'oscillateur et de l'élargissement de la transition de plus basse énergie [22].

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps présenter qualitativement les conséquences des interactions entre porteurs sur le spectre d'absorption d'un matériau, en mettant l'accent sur leur importance dans le cas des nanotubes. Puis nous adapterons les théories de champ moyen à 2D au cas des nanotubes de carbone. Nous calculerons l'influence de la densité excitonique sur l'énergie des différentes transitions, que leurs bandes correspondantes soient peuplées ou non. Cela permettra une comparaison de l'intensité des interactions intra et intersousbandes dans les nanotubes de carbone.

2.1 Description qualitative des effets à N corps

Principalement deux effets physiques expliquent les conséquences d'une distribution électronique hors-équilibre sur les propriétés optiques d'un matériau : le principe d'exclusion de Pauli à cause du caractère fermionique de l'électron, et les interactions coulombiennes du fait de sa charge. Comme un état occupé par un électron ne peut pas en accueillir un second, l'ensemble des transitions électroniques possibles dépend de la répartition de la population électronique. Par ailleurs, une modification de la répartition des électrons dans un système induit une variation de l'énergie du système.

Dans le cas des nanotubes de carbone, les propriétés optiques sont dominées par les excitons, quasi-particule bosonique neutre. Mais l'exciton est tout de même sensible aux effets présentés plus haut en tant que boson composite constitué d'un électron et d'un trou.

2.1.1 Saturation d'absorption

Cette section présente l'influence du remplissage des bandes sur le spectre d'absorption des solides en ne prenant en compte que le principe d'exclusion de Pauli. Le principal effet est une diminution de l'absorption aux résonances. Dans le cas des solides, on assiste généralement à un décalage vers le bleu du maximum d'absorption (effet Burstein-Moss [89,90]). Mais nous verrons que ce décalage est *a priori* négligeable dans le cas des nanotubes de carbone.

Cas général des solides

Le coefficient d'absorption d'un solide à l'énergie $\hbar\omega$ résulte de la compétition entre deux phénomènes antagonistes : absorption et émission stimulée. Il s'écrit de manière générale en fonction de la distribution électronique :

$$\alpha(\hbar\omega) \propto W(\hbar\omega) \propto \sum |M|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) [f(E) - f(E')] \quad (2.1)$$

La somme porte sur les vecteurs d'onde et sur les différentes bandes. Pour simplifier l'écriture, les différentes dépendances en ces paramètres de l'élément de matrice M et des taux d'occupation f ne sont pas explicitées (voir la relation 1.20 plus détaillée).

La fonction delta assurant la conservation de l'énergie impose $E' > E$. Le coefficient d'absorption dépend explicitement de la distribution électronique à travers le terme $[f(E) - f(E')]$. L'absorption diminue si le niveau supérieur d'une transition se remplit ($f(E')$ augmente) ou si le niveau inférieur se vide ($f(E)$ diminue). Ce phénomène menant à une diminution de l'absorption est communément appelé *remplissage d'espace des phases* (noté PSF pour *phase space filling*). Dans le cas d'une inversion de population ($f(E') > f(E)$), le coefficient d'absorption α devient négatif, ce qui correspond à un matériau présentant du gain à l'énergie $\hbar\omega$. Une distribution hors-équilibre conduit donc à une modification du spectre d'absorption d'un solide. Par exemple, le remplissage de bas de bande provoque un décalage vers le bleu du bas des raies d'émission de diodes lasers [85] ou d'absorption de cellules photovoltaïques [6] (effet Burstein-Moss [89, 90]).

Simplification : système à deux niveaux

Dans les nanostructures où les interactions coulombiennes sont notables, le spectre d'absorption est dominé par des transitions excitoniques discrètes, de manière analogue au cas d'un atome ou d'une molécule. Cette description est notamment particulièrement adaptée au cas des nanotubes de carbone. Dans ce cadre, une transition d'énergie donnée peut être assimilée à une transition entre deux niveaux séparés de la même énergie. La dégénérescence de ces niveaux N_{tot} est donnée par le nombre de paires électron-trou contribuant potentiellement à l'absorption. Ce nombre est déterminé par la densité d'états jointe $\sum \delta(E' - E - \hbar\omega)$. La population d'un niveau i vaut alors $N_i = \sum \delta(E' - E - \hbar\omega) f_i$ avec f_i le taux d'occupation d'un état de la bande i . Dans ce cadre, en indiquant le niveau excité par c (pour bande de conduction) et le niveau fondamental par v (pour valence), l'absorption hors-équilibre s'écrit alors simplement :

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{N_v - N_c}{N_{\text{tot}}} \quad (2.2)$$

où α_0 est le coefficient d'absorption pour une population d'équilibre à température nulle. L'absorption s'annule quand les populations des niveaux c et v sont équilibrées : $N_c = N_v = N_{\text{tot}}/2$. On introduit alors la population à saturation $N_s = N_{\text{tot}}/2$. Il est possible aussi d'écrire la variation d'absorption :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} = -2 \cdot \frac{N_c}{N_{\text{tot}}} = -\frac{N_c}{N_s} \quad (2.3)$$

Dans le cas d'une excitation d'un tel système à deux niveaux par une onde électromagnétique résonante d'intensité I , on peut relier le coefficient d'absorption à I en régime stationnaire [15] :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} = -\frac{I/I_s}{1 + I/I_s} \underset{I \rightarrow 0}{\sim} -\frac{I}{I_s} \quad (2.4)$$

où I_s est l'intensité de saturation. Cette grandeur est proportionnelle au taux de relaxation linéaire de l'état excité par émission spontanée et éventuellement par des voies non radiatives. La variation d'absorption est alors proportionnelle à l'excitation à faible puissance, et tend vers une saturation complète de l'absorption à haute puissance, voir figure 2.1. Ainsi, le remplissage des bandes excitoniques mène à un photoblanchiment de la résonance.

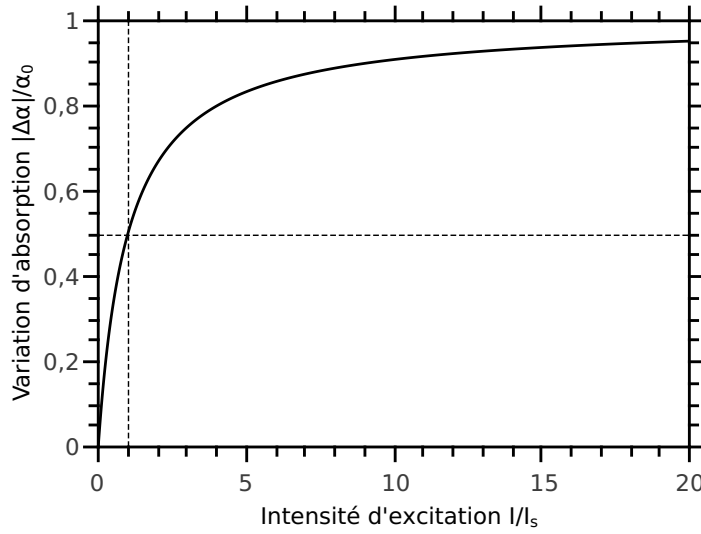


FIGURE 2.1 – Saturation d’absorption d’un ensemble de systèmes à deux niveaux.

Bilan du remplissage d’espace des phases

Dans le cas général des solides, le principe d’exclusion de Pauli mène à une déformation du spectre d’absorption par un remplissage d’espace des phases. Sans effets excitoniques, cette déformation serait caractérisée par un photoblanchiment provoquant un décalage apparent du spectre vers les hautes énergies. Mais dans le cas des nanotubes de carbone, les effets excitoniques conduisent à un spectre d’absorption constitué de pics et non d’une bande d’absorption. Dans ce cas, sans prise en compte des interactions coulombiennes, le remplissage d’espace des phases dans les nanotubes donne principalement lieu à une réduction de l’absorption mais sans déformation de l’allure du spectre.

2.1.2 Influence des interactions coulombiennes

Les interactions coulombiennes dans les matériaux conduisent à des effets excitoniques. Nous avons vu section 1.2.2 que ces effets étaient prépondérants dans les structures de basse dimensionnalité, parmi lesquels les nanotubes se distinguent particulièrement. Dans un système présentant des interactions coulombiennes intenses, une modification de la distribution électronique mène *a priori* à une modification de l’énergie des états électroniques, et donc aussi des propriétés optiques. Les différents effets en jeu seront présentés avant d’illustrer leurs conséquences sur les propriétés d’absorption sur un cas simple.

Phénomènes impliquant les interactions

On distingue principalement quatre effets résultant de ces interactions [23] :

Interaction coulombienne directe : L’interaction coulombienne directe entre charges de même signe, répulsive, est compensée par celle, attractive, entre charges de signes

opposés (voir par exemple dans le cadre du modèle du jellium la référence [91]). De plus, la compensation est totale si les masses effectives des électrons et trous sont identiques, ce qui est le cas dans les nanotubes de carbone.

Interaction d'échange : Le concours du principe d'exclusion de Pauli et de l'indiscernabilité des électrons tend à diminuer l'énergie d'un gaz d'électrons en interaction. Une interprétation de ce phénomène est que deux électrons de même spin ont tendance à s'éviter du fait du principe d'exclusion, diminuant leur énergie d'interaction (répulsive) [23]. Dans le cas des excitons, il faut distinguer deux cas : d'une part, l'échange en bloc entre deux excitons, et d'autre part l'échange entre deux fermions constitutifs de deux excitons différents (échange électron-électron ou trou-trou). À 2D, l'échange de fermions entre deux excitons conduit à une interaction répulsive tant que $ka_B^{2D} \lesssim 1$ [24, 92]. Comme le rayon de Bohr est très faible dans les nanotubes, cette inégalité est *a priori* toujours vérifiée. La conséquence sur le spectre d'absorption est donc un décalage global de la transition vers les hautes énergies (*blue shift*).

Réduction de force d'oscillateur par renormalisation de la fonction d'onde excitonique : La prise en compte des interactions modifie les états propres du système et redistribue la force d'oscillateur du système entre ces différents états. Les fonctions d'onde décrivant les excitons sont ainsi dites *renormalisées*. Cet effet mène en général à la diminution de l'absorption de la transition la plus intense. Ce phénomène est régulièrement noté EWR pour *Exciton Wave-function Renormalization*.

Écrantage par les porteurs : Nous avons discuté section 1.2.2 l'écrantage des interactions coulombiennes par l'environnement du matériau. Cet écrantage réduit à la fois l'énergie de renormalisation du gap et l'énergie de liaison. Comme l'énergie de liaison est en général inférieure à celle de renormalisation, un écrantage des interactions mène à un décalage vers le rouge des transitions. De la même manière, la présence de paires électron-trou dans le système écrante aussi potentiellement les interactions et conduit de même à un décalage vers le rouge des transitions. L'écrantage par un gaz d'exciton dans les puits quantiques est en général beaucoup moins efficace que par un gaz de porteurs libres (voir par exemple [93, 94]). Cette comparaison est *a priori* encore plus valable dans le cas des nanotubes car le rayon de Bohr excitonique y est faible, ce qui limite la polarisabilité des excitons. La prise en compte de l'écrantage d'un champ électrique par des charges libres peut être effectuée à l'aide de la théorie de Lindhard [95].

De plus, l'écrantage a aussi une influence sur les effets à N corps présentés plus haut, ceux-ci dépendant de l'intensité de l'interaction coulombienne. Ainsi, l'augmentation de la densité de paires électron-trou réduit l'intensité de l'interaction coulombienne directe et de l'interaction d'échange et donc diminue l'ampleur du décalage qu'ils impliquent. Un calcul précis de ce décalage doit donc prendre en compte l'écrantage dans chacune des contributions.

Conséquences sur le spectre d'absorption d'un décalage

Représentons qualitativement l'influence d'un décalage sur le spectre de la variation d'absorption $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ d'un système à l'aide d'une modélisation simple. Considérons une raie d'absorption gaussienne décrite par $\alpha_0(\hbar\omega) \propto \exp(-(\hbar\omega - E_0)^2/(2\Gamma_0^2))$. La figure 2.2 compare ce spectre d'absorption avec un spectre décalé vers le bleu de $\Delta E = \Gamma_0/3$. Dans

ce cas, le spectre de $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ est constitué d'une bande de photoblanchiment (PB) et d'une bande de photoabsorption (PA). Ces deux bandes sont symétriques par rapport au centre de la courbe. Le spectre d'absorption transitoire vérifie donc la propriété $\int \Delta\alpha = 0$. L'effet de ce décalage se distingue donc nettement du blue shift apparent par remplissage de bas de bande caractérisé par la seule présence de photoblanchiment. Le spectre d'absorption transitoire permet donc d'estimer la cause principale d'un décalage et de différencier ces deux contributions.

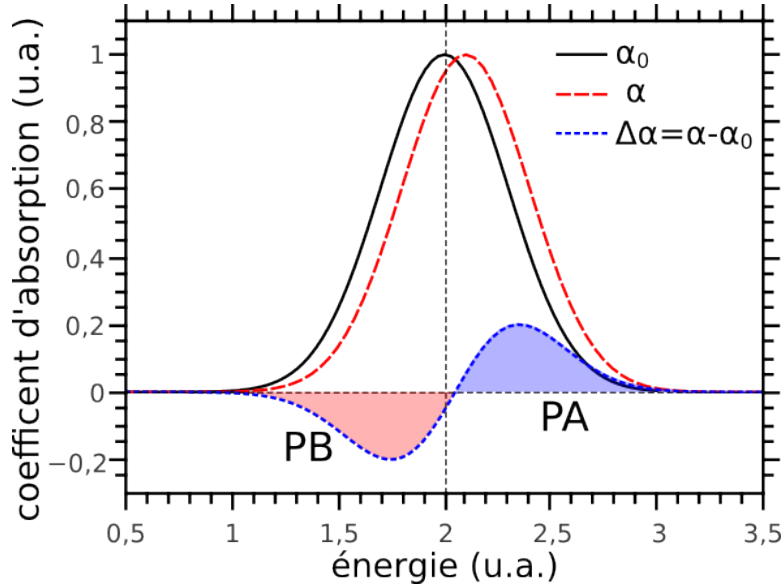


FIGURE 2.2 – Un décalage global de la résonance par interactions coulombiennes donne un spectre de $\Delta\alpha$ composé d'une bande de photoblanchiment (PB) et d'une bande de photoabsorption (PA) symétrique. Dans le cas d'un décalage vers les hautes énergies, la bande de PB est à plus basse énergie que la bande de PA.

2.1.3 Collisions

Les collisions entre excitons sont de première importance en ce qui concerne les applications optiques ou électroniques. Par exemple, elles peuvent réduire le temps de vie des excitons en créant des nouveaux canaux de relaxation non radiatifs, ou bien dégrader la cohérence des états excitoniques. Ces collisions entre excitons, boson composite formé de fermions chargés, font intervenir l'interaction coulombienne et sont donc aussi sensibles à la dimensionnalité du système et à l'écrantage.

Principalement deux processus à deux excitons ont été évoqués pour décrire les collisions entre excitons : l'annihilation exciton-exciton et la diffusion exciton-exciton. Les interactions impliquant plus d'excitons sont notamment négligeables dans la limite des faibles densités. Nous présenterons ces effets avant de décrire leur influence sur le spectre d'absorption.

Annihilation exciton-exciton

L'*annihilation exciton-exciton* (notée EEA pour *exciton-exciton annihilation*) correspond au dépeuplement d'un niveau d'énergie sous l'effet de collisions entre deux excitons : un des excitons retourne à l'état fondamental tandis que l'autre récupère son énergie et se retrouve dans un état d'énergie supérieure, voir figure 2.3. L'exciton envoyé dans un état supérieur peut ensuite éventuellement retourner dans son niveau d'origine. Le processus EEA est similaire à l'effet Auger dans les atomes et est parfois dénommé de cette manière. Ce processus réduit le temps de vie des excitons dans le niveau considéré et donc entraîne un élargissement homogène de la transition. Comme l'intensité des interactions coulombiennes augmente notablement avec une réduction de la dimensionnalité, ce processus est *a priori* plus efficace dans les systèmes unidimensionnels et donc *a fortiori* dans les nanotubes de carbone.

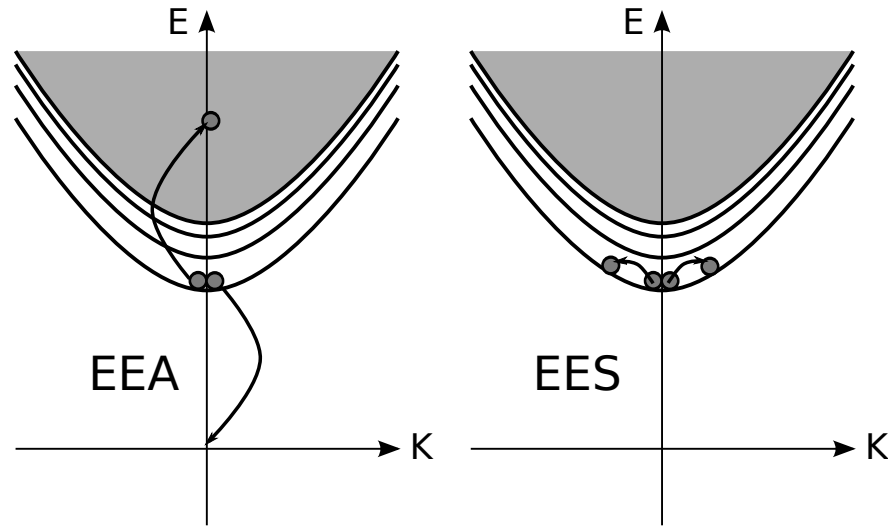


FIGURE 2.3 – Comparaison des processus d'annihilation exciton-exciton (EEA) et de diffusion exciton-exciton (EES).

Diffusion exciton-exciton

La *diffusion exciton-exciton* (notée EES pour *exciton-exciton scattering*) correspond à un changement de répartition de la population à l'intérieur d'une bande excitonique sous l'effet des collisions, elle ne modifie donc pas la population de cette bande. Mais ces collisions mènent à une perte de cohérence des excitons, ce qui contribue aussi à l'élargissement de la transition.

De manière générale, de nombreux processus collisionnels ne respectent pas à la fois la conservation de l'énergie et de l'impulsion. Prenons un exemple de collision entre deux excitons de vecteur d'onde nul $K = 0$ (voir schéma de droite de la figure 2.3). La conservation de l'impulsion est aisément vérifiée si les excitons sont diffusés avec des vecteurs d'onde opposés. Mais la dispersion de la bande implique alors une augmentation de l'énergie du système. D'après *Ciuti et al.*, ce processus est tout de même

possible si la variation d'énergie est inférieure à la largeur en énergie du niveau (donné par exemple par la relation d'incertitude d'Heisenberg) [24].

Dans le cas des nanotubes de carbone faiblement excités, les travaux de Nguyen *et al.* ont montré que les contributions de ces deux processus à l'élargissement des transitions étaient du même ordre de grandeur (voir section 2.2.5) [22].

Cas intersousbande

Les processus EEA et EES présentés jusqu'ici dans le cadre de collisions entre excitons d'une même sousbande sont aussi envisageable dans le cas de collisions entre deux excitons de différentes sousbandes. La figure 2.4 présente schématiquement deux exemples de ces processus dans le cadre d'interactions croisées entre deux excitons de sousbandes différentes.

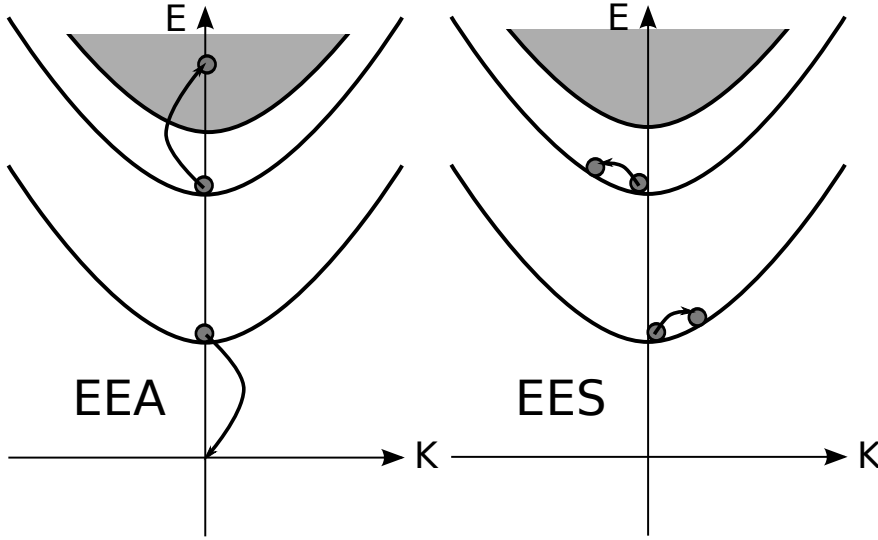


FIGURE 2.4 – Comparaison des processus d'annihilation exciton-exciton (EEA) et de diffusion exciton-exciton (EES) dans le cas d'interactions intersousbandes.

Pour finir, en présence de charges libres dans un matériau, les collisions entre un exciton et une charge libre sont à prendre en compte car elles peuvent constituer le processus dominant. Par exemple, dans des puits quantiques de GaAs, les collisions exciton-charge sont 8 fois plus intenses que les collisions exciton-exciton [96].

Conséquences sur le spectre d'absorption d'un élargissement

Les deux processus évoqués conduisent à un élargissement de la transition. Illustrons qualitativement les conséquences d'un élargissement d'une transition sur le spectre d'absorption dans le cas d'une absorption totale conservée (l'intégrale du spectre d'absorption est conservée). Considérons une raie d'absorption gaussienne décrite par $\alpha_0(\hbar\omega) \propto \exp(-(\hbar\omega - E_0)^2/(2\Gamma_0^2))$. La figure 2.5 compare ce spectre d'absorption avec un spectre dont la largeur de la transition est augmentée de $\Delta\Gamma = \Gamma_0/3$. Dans ce cas, le spectre de $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ est constitué d'une bande de photoblanchiment centrée sur la transition,

entourée de deux bandes de photoabsorption. Ce spectre est symétrique par rapport à l'énergie moyenne de la transition, contrairement au cas d'un décalage. Pour finir, le spectre d'absorption transitoire vérifie aussi la propriété $\int \Delta\alpha = 0$.

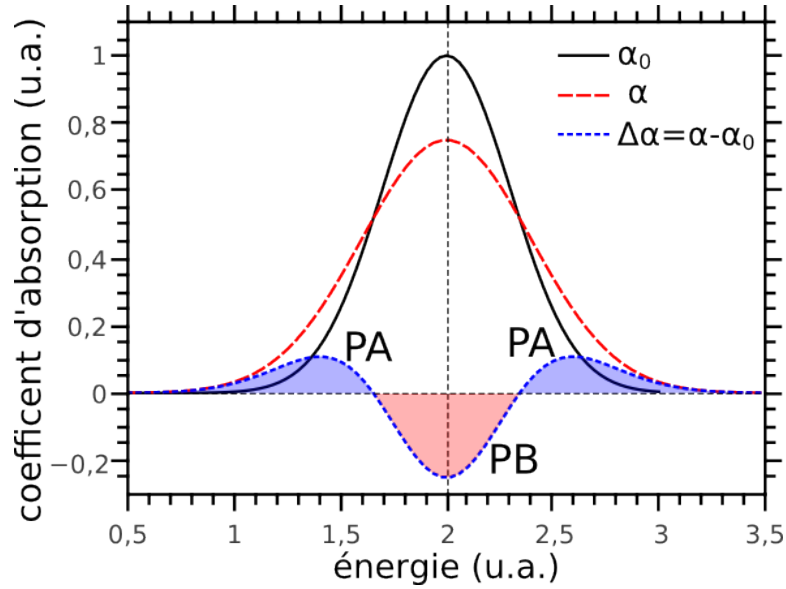


FIGURE 2.5 – Effet d'un élargissement d'une transition sur le spectre de $\Delta\alpha$. Celui-ci est symétrique, formé d'une bande de photoblanchiment entourée de deux bandes de photoabsorption.

Bilan des effets à N corps

Les effets à N corps dans les matériaux conduisent principalement à des déformations simples des spectres d'absorption : réduction de l'amplitude, décalage ou élargissement. Les signatures différentes de ces effets sur le spectre de la variation d'absorption permettent de distinguer les contributions majoritaires. Ainsi, l'analyse des spectres d'absorption d'un système siège d'une population électronique hors-équilibre permet d'étudier les interactions dans ce système.

2.2 Modélisation des non-linéarités optiques

Cette section porte sur l'étude des interactions dans les nanotubes dans le cadre d'une théorie de champ moyen. Le principe général d'une théorie de champ moyen est de simplifier le problème de l'étude d'un système à N corps en interaction en le transformant en système à 1 corps sous l'influence du champ moyen créé par l'ensemble des autres particules.

Dans ce contexte, Schmitt-Rink, Chemla, Miller et Haug ont proposé une théorie de champ moyen pour décrire l'influence de la présence d'excitons dans un système bidimensionnel sur la force d'oscillateur et l'énergie de la transition excitonique effectivement peuplée [23, 97]. Une autre équipe a calculé l'élargissement des transitions

induit par la diffusion intrasousbande entre excitons [24].

Pour modéliser les mêmes effets dans les nanotubes, Nguyen *et al.* ont adapté les calculs de réduction de force d'oscillateur et d'élargissement au cas d'un système unidimensionnel [22]. Nous prolongerons l'adaptation de ces calculs aux systèmes unidimensionnels en évaluant l'influence de la densité d'excitons sur l'énergie des transitions excitoniques, qu'elles soient peuplées ou non. Ces calculs se limiteront au régime linéaire où les différents effets sont proportionnels à la densité. Certaines étapes de calcul sont détaillées dans l'annexe A.

2.2.1 Caractéristiques de l'exciton

Potentiel d'interaction

Dans un système unidimensionnel idéal, l'énergie de liaison diverge [7]. L'évaluation théorique de ces effets dans un système réel doit donc dépasser le cadre d'un système strictement 1D. Une méthode pour s'affranchir de cette singularité consiste en une modification ad hoc de la forme du potentiel coulombien [7, 64]. Cette approche permet de rester dans un cadre de description 1D mais introduit des paramètres supplémentaires dans la description. Ces nouveaux paramètres sont alors en général déterminés pour reproduire les résultats expérimentaux.

Une première possibilité est d'utiliser un potentiel d'Ohno [64], déjà utilisé pour décrire les interactions dans les nanotubes de carbone [8, 67, 68] :

$$V_{\text{Ohno}}(r) = -\frac{U_0}{\varepsilon \sqrt{(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}U_0 r)^2 + 1}}. \quad (2.5)$$

Ce potentiel est équivalent au potentiel coulombien pour r suffisamment grand. Pour r petit, il tend vers une constante U_0/ε . Ce potentiel permet notamment de retrouver plusieurs états liés stables pour l'exciton. Choisir $U_0 = 16$ eV et $\varepsilon = 1,846$ permet de reproduire les valeurs obtenues par calcul *ab initio* de l'énergie de liaison excitonique et du splitting entre excitons noir et brillant pour les nanotubes de chiralité (11,0) [8]. Cette description fait apparaître une distance caractéristique de variation du potentiel d'Ohno :

$$r_{\text{Ohno}} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 U_0} = 0,09 \text{ nm}. \quad (2.6)$$

Cette valeur est petite devant le rayon de Bohr de l'exciton dans les nanotubes de l'ordre de quelques nanomètres [22, 66] qui représente une distance caractéristique entre l'électron et le trou. Considérant que l'interaction est surtout notable pour des distances électron-trou faibles, d'autres équipes ont modélisé cette interaction de manière encore plus simple par une interaction de contact [69, 98–101] :

$$V_{\text{contact}}(r) = -U\delta(r). \quad (2.7)$$

Où $U > 0$ représente l'amplitude de l'interaction attractive entre l'électron et le trou. Cette formulation régularise l'interaction coulombienne et permet des calculs analytiques. Malgré sa simplicité, ce modèle permet de décrire les principaux effets des interactions dans les nanotubes car il induit un unique état lié excitonique ainsi

qu'un continuum d'états de paires électron-trou non liés. Le paramètre U est alors relié de manière simple aux caractéristiques essentielles de l'exciton que sont le rayon de Bohr r_B^{1D} et l'énergie de liaison E_b [69, 99] :

$$r_B^{1D} = \frac{\hbar^2}{\mu U}, \quad E_b = \frac{\mu U^2}{2\hbar^2} = \frac{U}{2r_B^{1D}} = \frac{\hbar^2}{2\mu(r_B^{1D})^2}. \quad (2.8)$$

La transformée de Fourier du potentiel de type $\delta(r)$ est alors une constante dans l'espace des impulsions. L'intensité des interactions dépend de son écrantage par les paires électron-trou, et donc dépend de la densité excitonique n . Cette dépendance sera négligée dans notre modélisation. Dans cette section, un potentiel de contact sera utilisé pour décrire les interactions entre charges dans les systèmes unidimensionnels.

Fonction d'onde de l'exciton

Dans le cadre d'une interaction de contact entre électron et trou $V_{\text{contact}}(r) = -U\delta(r)$, la fonction d'onde pour l'état lié de plus basse énergie s'écrit [7, 69] :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{r_B^{1D}}} \exp(-|r|/r_B^{1D}) \quad \text{vérifiant} \quad \int dr |\varphi(r)|^2 = 1 \quad (2.9)$$

avec r la coordonnée décrivant le mouvement relatif entre électron et trou, et r_B^{1D} le rayon de Bohr. Cette fonction d'onde a été utilisée par plusieurs équipes pour décrire le mouvement relatif entre l'électron et le trou d'un exciton dans les nanotubes¹ [22, 65, 69].

En utilisant la convention de transformée de Fourier $\phi_k = \int dr \varphi(r) \frac{\exp(ikr)}{\sqrt{L}}$ utilisée par exemple dans [100], on obtient une fonction d'onde réelle :

$$\phi_k = 2\sqrt{\frac{r_B}{L}} \frac{1}{1 + (r_B^{1D}k)^2} \quad \text{vérifiant} \quad \int \frac{dk}{2\pi/L} |\phi_k|^2 = 1 \quad (2.10)$$

2.2.2 Remplissage d'espace des phases

Le peuplement d'un niveau mène d'après la section 2.1.1 à une diminution globale de l'absorption de la transition associée. Il faut donc évaluer la dépendance en densité excitonique n de la force d'oscillateur f_0 . Celle-ci s'écrit simplement à partir des coefficients de Fourier ϕ_k [97] :

$$f_0 \propto \sum_{k,k'} \phi_k^* \phi_{k'} = \left| \sum_k \phi_k \right|^2 = |\varphi(r=0)|^2. \quad (2.11)$$

Le facteur de proportionnalité dépend de l'élément de matrice de la transition ainsi que de la modélisation de l'interaction car différentes régularisation du potentiel conduisent à différentes allures pour la fonction d'onde. L'interprétation de cette

1. De nombreuses conventions différentes sont utilisées dans la littérature pour la distance caractéristique du mouvement relatif. La relation entre le rayon de Bohr utilisé dans ce manuscrit r_B^{1D} et la grandeur a_{1D} utilisée par Nguyen *et al.* est $r_B = 2a_{1D}$ [102]. Wang *et al.* utilisent la grandeur $\kappa = r_B^{-1}$ [69]. Schmitt-Rink *et al.* introduisent a_{2D} la distance électron-trou la plus probable d'un exciton 2D, qui est relié au rayon de Bohr à 2D et 3D : $a_{2D} = \frac{r_B^{3D}}{4} = \frac{r_B^{2D}}{2}$ et r_B^{3D} y est de manière classique noté a_0 [23].

relation est la suivante : la transition est d'autant plus probable (f_0 grand) que la probabilité que l'électron et le trou soient proches ($|\varphi(r=0)|^2$) est élevée. L'influence du remplissage d'espace des phases (PSF) d'une bande par N excitons sur la force d'oscillateur de cette même bande a été évalué par Schmitt-Rink *et al.* [97] :

$$f_0 \propto \sum_{k,k'} \phi_k^* \phi_{k'} \quad \rightarrow \quad f \propto \sum_{k,k'} \phi_k^* (1 - N|\phi_{k'}|^2) \phi_{k'}. \quad (2.12)$$

Le terme $N|\phi_{k'}|^2$ représente alors le taux d'occupation de l'état excitonique d'impulsion k' , d'où une fraction des états participant à l'absorption proportionnelle à $(1 - N|\phi_{k'}|^2)$. La réduction de force d'oscillateur s'écrit alors simplement (car ϕ_k est réelle) :

$$\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{PSF} = \frac{f - f_0}{f_0} = -N \frac{\sum \phi_k^3}{\sum \phi_k}. \quad (2.13)$$

Cette expression générale donne dans le cas de structures bidimensionnelles et unidimensionnelles (voir annexe A) :

$$\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{PSF}^{2D} = -\frac{8}{7} \cdot [\pi(r_B^{2D})^2] \cdot n, \quad (2.14)$$

$$\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{PSF}^{1D} = -\frac{3}{2} \cdot r_B^{1D} \cdot n, \quad (2.15)$$

avec n la densité d'excitons par unité de surface à 2D, ou par unité de longueur à 1D. Dans le cas 2D, on retrouve la relation démontrée par Schmitt-Rink *et al.* [23]. Dans le cas 1D, nos résultats coïncident avec ceux de Nguyen *et al.* [22]. Quelle que soit la dimension, on assiste à une réduction de force d'oscillateur ($\Delta f < 0$) en présence d'excitons. Ce résultat était attendu : le remplissage d'espace des phases diminue la possibilité de formation d'un nouvel exciton, boson composite formés à partir de ces états fermioniques. L'influence de la dimensionnalité sur ces résultats sera discuté après avoir présenté l'ensemble des résultats. Pour finir, notons qu'au delà de l'approximation linéaire en n , le rayon de Bohr dépend implicitement de la densité. Les excitons écrantent en effets les interactions, menant à une augmentation du rayon de Bohr.

2.2.3 Conséquences de la renormalisation : cas intrasousbande

Décalage de la transition

Pour prendre en compte l'influence de la renormalisation sur l'énergie de l'exciton et sur la force d'oscillateur, SchmittRink *et al.* ont appliqué la théorie des perturbations au premier ordre dans l'approximation de Hartree-Fock, une approximation de champ moyen. Dans ce cadre, la variation d'énergie de l'état excitonique 1S est dominée par l'échange de fermions entre excitons et s'écrit :

$$\Delta E = E - E_0 = \langle 1S | H - H_0 | 1S \rangle = \sum_{k,k'} \phi_k^* \langle k | H - H_0 | k' \rangle \phi_{k'}, \quad (2.16)$$

$$\text{où } \langle k | H - H_0 | k' \rangle = -\delta_{k,k'} \sum_{k''} V_{kk''} N |\phi_{k''}|^2 + V_{kk'} N |\phi_k|^2. \quad (2.17)$$

Le premier terme de l'équation 2.17 est dû au principe de Pauli qui empêche deux fermions de même nature de se trouver dans le même état, leur interaction coulombienne répulsive se trouve réduite. Le second terme est interprété comme une diminution de l'énergie d'interaction attractive électron-trou du fait du principe d'exclusion de Pauli [23]. Injecter la relation 2.17 dans la relation 2.16 conduit à la formule suivante :

$$\Delta E = N \sum_{k,k'} V_{kk'} (\phi_k^3 \phi_{k'} - \phi_k^2 \phi_{k'}^2). \quad (2.18)$$

Dans le cas particulier où la dépendance en k du potentiel $V_{kk'}$ est négligeable (comme par exemple dans notre modélisation à 1D), démontrons que ce décalage est nécessairement positif, quelle que soit la fonction d'onde. Introduisons les fonctions $f_k = \phi_k^{3/2}$ et $g_k = \phi_k^{1/2}$ (possible car ϕ_k est positive), ainsi que le produit scalaire usuel $\langle f.g \rangle = \sum_k f_k g_k$. Dans ce cadre, le décalage s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E \propto \sum_{k,k'} (\phi_k^3 \phi_{k'} - \phi_k^2 \phi_{k'}^2) &= \left(\sum_k \phi_k^3 \right) \cdot \left(\sum_k \phi_k \right) - \left(\sum_k \phi_k^2 \right)^2 \\ &= \langle f.f \rangle \cdot \langle g.g \rangle - \langle f.g \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Comme les fonctions f et g ne sont pas proportionnelles en elles, le dernier membre de l'équation 2.19 est strictement positif d'après l'inégalité de Cauchy-Schwarz. Ainsi, dans le cadre de l'approximation d'un potentiel d'interaction de contact insensible à l'écrantage, le décalage en énergie est nécessairement positif, comme nous l'avons anticipé section 2.1.2.

À deux dimensions, le calcul² à partir du potentiel complet $V(\vec{r}) = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0\|\vec{r}\|$ permet de retrouver là encore la relation de Schmitt-Rink *et al.* Dans le cas d'un système 1D, un potentiel de contact a été utilisé pour obtenir un nouveau résultat (voir annexe A) :

$$\Delta E^{2D} = 4(1 - 315\pi^2/2^{12}) \cdot E_b^{2D} \cdot [\pi(r_B^{2D})^2] \cdot n \simeq E_b^{2D} \cdot [\pi(r_B^{2D})^2] \cdot n, \quad (2.20)$$

$$\boxed{\Delta E^{1D} = \frac{U}{2} n = E_b^{1D} \cdot r_B^{1D} \cdot n} \quad (2.21)$$

Dans les deux cas, la renormalisation conduit à une augmentation de l'énergie du système $\Delta E > 0$ (soit un *blue shift*), cohérent avec nos observations dans les nanotubes de carbone (voir chapitre 4) et avec les résultats de la littérature en ce qui concerne les puits quantiques (voir par exemple [103]).

Renormalisation de la fonction d'onde excitonique

La prise en compte des interactions modifie les états propres du système et redistribue la force d'oscillateur du système entre ces différents états. Ce phénomène est

2. L'annexe B de la référence [100] donne des relations permettant de venir à bout de ce calcul technique.

noté EWR pour *Exciton Wave-function Renormalization*. La contribution EWR à la réduction de force d'oscillateur proposée par la référence [23] et par ailleurs utilisée dans les références [22, 102] s'écrit :

$$\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{EWR} = \frac{1}{\sum \phi_k} \sum_{k'} \frac{\langle 1S | H - H_0 | k' \rangle}{-(E_b + \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu})} + c.c. \quad (2.22)$$

où *c.c.* désigne le complexe conjugué. Le calcul conduit à la formule générale (voir détails du calcul dans l'annexe A) :

$$\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{EWR} = -\frac{N}{E_b \sum \phi_k} \sum_{k,k'} \frac{V_{k,k'}(\phi_k^3 - \phi_k^2 \phi_{k'})}{1 + \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu E_b}} + c.c. \quad (2.23)$$

Cette relation donne pour un potentiel complet à 2D et pour une interaction de contact à 1D :

$$\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{EWR}^{2D} = -\frac{1208}{1225} \pi (r_B^{2D})^2 n \quad (2.24)$$

$$\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{EWR}^{1D} = -r_B^{1D} n \quad (2.25)$$

La renormalisation induit aussi une diminution de la force d'oscillateur. Nous retrouvons là encore le résultat de Schmitt-Rink à 2D³. La prise en compte des contributions PSF (relation 2.15) et EWR (relation 2.25) à la variation de force d'oscillateur donnent alors l'expression :

$$\boxed{\left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|_{\text{tot}}^{1D} = \left. \frac{\Delta f}{f} \right|_{PSF}^{1D} + \left. \frac{\Delta f}{f} \right|_{EWR}^{1D} = -\frac{5}{2} r_B^{1D} n} \quad (2.26)$$

Cette expression peut alors servir de définition à la densité de saturation n_s en posant $\Delta f/f_0 = n/n_s$. Cette définition donne alors la densité de saturation dans les nanotubes de carbone :

$$n_s = \left(\frac{5}{2} r_B^{1D} \right)^{-1} \quad (2.27)$$

2.2.4 Conséquences de la renormalisation : cas intersousbande

Les interactions coulombiennes ne se limitent pas aux charges dans la même sous-bande. Nous allons maintenant développer une conséquence des interactions intersous-bandes. Modélisons l'influence de la densité de population d'un niveau sur l'énergie d'un niveau peuplé par un seul exciton. Cette influence dépend *a priori* de deux phénomènes : le principe d'exclusion de Pauli et l'interaction coulombienne.

Dans le cas des nanotubes, les excitons S_{11} sont principalement construits à partir d'états électroniques de la première paire de sousbandes, de même, l'exciton S_{22} est

3. Voir encore l'annexe B de la référence [100] pour certaines astuces de calcul.

surtout construit à partir de la deuxième paire de sousbande. Ainsi, le peuplement des états électroniques associés à S_{11} a une influence négligeable sur le remplissage de l'espace des phases de la bande de l'exciton S_{22} . Nous allons donc négliger la réduction de force d'oscillateur par PSF.

Récemment, Parks *et al.* ont développé une théorie prolongeant les calculs de Dawei Wang *et al.* modélisant les effets à N corps dans les structures 2D et 3D [26, 104]. Ils ont notamment exprimé le décalage de la transition 2p d'un multiplet excitonique en fonction de la densité d'exciton dans l'état 1s. Nous allons dans la suite adapter ce calcul à la description des interactions entre un exciton 1s de S_{22} et l'ensemble des excitons 1s de S_{11} . Appartenir ou non au même multiplet excitonique n'est pas pris en compte dans le calcul de Parks *et al.*, ce qui permet une adaptation au cas nous intéressant. En ce qui concerne la modélisation de l'influence des interactions coulombiennes, nous allons de nouveau considérer une interaction de contact dont la dépendance en fonction de l'écrantage sera négligée. Comme nous ne nous intéressons qu'aux états 1s de différents multiplets, nous choisirons la même fonction d'onde pour décrire chaque exciton [7, 69], mais avec *a priori* des rayons de Bohr différents. Celui de l'exciton S_{22} est de 1 à 15 % plus faible que celui de l'exciton S_{11} selon la chiralité du nanotube [67].

$$\phi_k^{11} = 2\sqrt{\frac{r_B^{11}}{L}} \frac{1}{1 + (r_B^{11}k)^2} \quad (2.28)$$

$$\phi_k^{22} = 2\sqrt{\frac{r_B^{22}}{L}} \frac{1}{1 + (r_B^{22}k)^2} \quad (2.29)$$

À partir des calculs de Parks *et al.* (le calcul est principalement détaillé dans son manuscrit de thèse [104]), le décalage de la transition S_{22} , noté ΔE^{22} , par peuplement de S_{11} par N excitons s'écrit ⁴ :

$$\Delta E^{22} = -\frac{1}{2}(R_{S_{22}S_{11}S_{11}}^{S_{22}} + R_{S_{11}S_{22}S_{11}}^{S_{22}}).N \quad (2.30)$$

avec :

$$R_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}^{\mu} = \sum_{kk'} V_{kk'} [\phi_{k'}^{\mu} \phi_{k'}^{\gamma_1} \phi_k^{\gamma_2} \phi_k^{\gamma_3} - \phi_{k'}^{\mu} \phi_k^{\gamma_1} \phi_{k'}^{\gamma_2} \phi_{k'}^{\gamma_3}] \quad (2.31)$$

Les deux termes constituant la grandeur R correspondent aux deux termes de la relation 2.18. La relation 2.30 est cohérente avec nos autres résultats : elle s'identifie à la relation 2.18 donnant le décalage induit par les interactions intrasousbandes si on choisit un même rayon de Bohr pour chaque fonction d'onde.

Dans le cas des nanotubes, on obtient en utilisant une interaction de contact indépendante de l'écrantage par les excitons :

$$\Delta E^{22} = \frac{U}{2}.n \sum_{kk'} [-(\phi_{k'}^{22})^2 (\phi_k^{11})^2 + \phi_k^{22} \phi_{k'}^{22} (\phi_{k'}^{11})^2 - \phi_k^{11} \phi_k^{22} \phi_{k'}^{11} \phi_{k'}^{22} + \phi_k^{11} \phi_{k'}^{11} (\phi_{k'}^{22})^2] \quad (2.32)$$

De manière remarquable, la somme est égale à 1 dans le cadre de nos approximations (champ moyen, interaction de contact, écrantage négligé), voir détails du calcul dans

4. La prise en compte du spin introduirait un facteur correctif dans le terme d'échange.

l'annexe A. Ainsi, le décalage de la transition S_{22} est identique à celui de la transition S_{11} et ne dépend pas du rapport entre les rayons de Bohr des deux excitons :

$$\boxed{\Delta E^{22}(n_{11}) = \Delta E^{11}(n_{11})} \quad (2.33)$$

Il est alors possible de généraliser ce résultat aux autres sousbandes excitoniques. Dans le cadre de nos approximations, une population excitonique à l'intérieur d'un nanotube décale l'ensemble des transitions excitoniques notée S_{ii} (associées à l'état hydrogénoïde $n = 1$ de chaque paire de sousbandes symétriques d'indice i) de la même valeur vers les hautes énergie.

Dans le cas bidimensionnel, les calcul de Parks *et al.* portent sur l'interaction entre les exciton 1s et 2p construits à partir de la même sousbande [104]. Ces deux états hydrogénoïdes différents ont des fonctions d'onde d'allures différentes. Ils obtiennent en absence d'écrantage $\Delta E^{2p}(n_{1s}) \simeq 1,5 \cdot \Delta E^{1s}(n_{1s})$. Il semble *a priori* assez surprenant que les interactions intersousbandes mènent à un décalage plus important que les interactions intrasousbandes étant donné que le recouvrement entre différentes fonction d'onde est nécessairement moins efficace qu'entre deux fonctions d'onde identiques. Mais noter que le décalage est composé de plusieurs termes antagonistes dont la compensation partielle dépend de l'allure de la fonction d'onde. Dans le cas intrasousbande, les différents termes sont d'amplitudes plus importantes que dans le cas intersousbande mais ils se compensent légèrement mieux. Remarquons pour terminer que le préfacteur est tout de même proche de l'unité comme dans le cas que nous avons développé.

2.2.5 Élargissement

Principalement deux processus à deux excitons contribuent à l'élargissement des raies d'absorption des nanotubes de carbone : la diffusion exciton-exciton (notée EES pour *exciton-exciton scattering*), ainsi que l'annihilation exciton-exciton (notée EEA pour *exciton-exciton annihilation*) (voir section 2.1.3) qui implique également une relaxation de population. Les interactions impliquant plus d'excitons sont négligeables dans la limite des faibles densités, cadre de cette partie. Présentons les résultats du calcul de Nguyen *et al.* de l'élargissement des transitions excitoniques des nanotubes en fonction de la concentration en excitons évaluée [22, 102].

L'annihilation exciton-exciton correspond au dépeuplement d'un niveau d'énergie sous l'effet de collisions entre deux excitons : un des excitons retourne à l'état fondamental tandis que l'autre récupère son énergie et se retrouve dans un état d'énergie supérieure. Nous verrons section 4.2 que l'annihilation exciton-exciton rend compte de la dynamique de relaxation des excitons. Ce processus réduit le temps de vie des excitons et donc entraîne un élargissement homogène de la transition. En s'inspirant des travaux de Wang *et al.* [69], Nguyen *et al.* ont calculé la contribution de l'EEA à l'élargissement :

$$\Delta \Gamma_{EEA} = 2\hbar A n, \quad (2.34)$$

où A est la constante d'Auger estimée par des travaux théoriques à $0,6 \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ pour $E_b = 300 \text{ meV}$ et $E_g = 1,3 \text{ eV}$ [69]. Cette grandeur dépend fortement de l'énergie de

liaison en $(E_b/E_g)^3$ où E_g est l'énergie du gap. Ainsi, pour des valeurs de $E_b = 350$ meV et $E_g = 1,26$ eV correspondant aux valeurs estimés dans le cas de nanotubes d'espèce (6,5) en micelles, on obtient $A \simeq 1 \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$. Cette valeur n'est valable que dans la limite des faibles densités car l'efficacité du processus dépend fortement de l'intensité des interactions coulombiennes (via $A \propto (E_b/E_g)^3$) dont l'écrantage par les paires électron-trou photo-crées n'est pas négligeable sous forte excitation (voir discussion sections 4.3.3 et 4.4.3).

La diffusion exciton-exciton correspond à un changement de répartition de la population à l'intérieur d'une bande excitonique sous l'effet des collisions, elle ne modifie donc pas la population de cette bande. Mais ces collisions mènent à une perte de cohérence des excitons, ce qui contribue à l'élargissement de la transition. Ciuti *et al.* ont calculé la contribution de l'EES à l'élargissement de transitions excitoniques de structure bidimensionnelles [24]. En prenant un potentiel d'interaction de contact, Nguyen *et al.* ont adapté ce calcul au cas d'un système unidimensionnel⁵ :

$$\Delta\Gamma_{EES} = E_b n \frac{4\hbar^2}{\mu r_B^{1D}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\Gamma'}{\pi} \frac{1}{\Lambda^2 q^4 + 2\Gamma'^2} |I(q)|^2 dq, \quad (2.35)$$

avec E_b l'énergie de liaison excitonique, n la densité linéique d'excitons, μ la masse réduite de l'exciton, Λ est défini par la relation $\Lambda = \hbar^2/(\mu(r_B^{1D})^2)$, Γ' est la largeur totale en présence d'excitons telle que $\Gamma' = \Gamma_0 + \Delta\Gamma_{EES}$ où Γ_0 est la largeur homogène sans interaction et $|I(q)|^2$ l'élément de matrice d'interaction d'échange fermion-fermion : $|I(q)| = \frac{16}{(q^2+4)^2} - \frac{6}{(q^2+4)(q^2+1)}$. Cette relation est auto-cohérente car le second membre dépend de $\Delta\Gamma_{EES}$ via Γ' . L'élargissement est alors non-linéaire en densité dans le cas général. Mais pour de faibles élargissements ($\Delta\Gamma_{EES} \ll \Gamma$), on peut utiliser au premier ordre $\Gamma' = \Gamma_0$. Sous cette approximation, et en utilisant les relations 2.8 entre énergie de liaison et rayon de Bohr nous obtenons :

$$\Delta\Gamma_{EES} = 4E_b^2 n r_B^{1D} \frac{1}{\pi\Gamma_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\beta q^4 + 1} \left(\frac{16}{(q^2+4)^2} - \frac{6}{(q^2+4)(q^2+1)} \right)^2 dq, \quad (2.36)$$

avec $\beta = \frac{\Lambda^2}{2\Gamma_0^2} = \frac{1}{8} \left(\frac{E_b}{\Gamma_0} \right)^2$.

Pour β quelconque, l'expression analytique de l'intégrale est non triviale. Mais pour β suffisamment grand, elle s'approxime à $\frac{\pi}{4\sqrt{2\beta}}$. L'erreur apportée par cette dernière approximation est de l'ordre de quelques pourcents pour des valeurs typiques $E_b \simeq 350$ meV et $\Gamma_0 \simeq 50$ meV dans le cas des nanotubes. Finalement nous obtenons l'expression de l'élargissement au premier ordre en densité :

$$\Delta\Gamma_{EES} \simeq 2E_b \cdot r_B^{1D} \cdot n. \quad (2.37)$$

Pour des valeurs typiques pour les nanotubes de $A = 1 \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$, $E_b = 350$ meV et $r_B = 1$ nm, le rapport des contributions EEA et EES vaut :

5. La relation entre le rayon de Bohr utilisé dans ce manuscrit r_B^{1D} et la grandeur a_{1D} utilisée par Nguyen *et al.* est $r_B^{1D} = 2a_{1D}$

$$\frac{\Delta\Gamma_{EEA}}{\Delta\Gamma_{EES}} = \frac{\hbar A}{E_b r_B^{1D}} \simeq 1, 9. \quad (2.38)$$

Ces deux contributions sont donc du même ordre de grandeur, comme l'avait montré l'étude de Nguyen et al. [22]. Elles seront donc toutes les deux prises en compte. L'incertitude sur l'énergie de liaison dans les nanotubes mènent à une forte incertitude sur ce rapport dans la mesure où le coefficient Auger dépend du cube de cette énergie.

2.2.6 Bilan de la modélisation des effets à N corps

De manière remarquable, l'ensemble des relations présentées dans ce chapitre sont d'une grande simplicité. Chaque paramètre optique non-linéaire adimensionné ($\Delta f/f_0$, $\Delta E/E_b$ et $\Delta\Gamma/E_b$) est égal à un préfacteur numérique proche de l'unité à un terme représentant le remplissage d'espace des phase par des excitons : $[\pi(r_B^{2D})^2] \cdot n$ à 2D ou $r_B^{1D} \cdot n$ à 1D. Ces relations ne dépendent de la dimensionnalité qu'à travers la valeur du rayon de Bohr et de l'énergie de liaison. On n'observe pas de comportement qualitativement différent. Ces résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux dans le cas des puits quantiques [103]. Le chapitre 4 de ce manuscrit compare quantitativement ces résultats théoriques à nos résultats expérimentaux dans le cas des nanotubes de carbone.

Dans le cadre de nos approximations (notamment une absence d'écrantage), le décalage en énergie que nous avons démontré est toujours positif, quel que soit l'état peuplé. Or, à très haute densité excitonique, l'écrantage par les paires électron-trou (libres et liées) doit mener à un décalage vers le rouge. Ainsi, notre résultat ne peut être valable que pour des densités suffisamment faibles. Une collaboration avec le groupe d'Ermin Malic de la Technische Universität de Berlin, spécialisé dans la modélisation des propriétés optiques des nanostructures carbonées, est envisagée pour modéliser de manière plus avancée les propriétés optiques hors-équilibre des nanotubes, en particulier l'influence de l'écrantage.

3

Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse

Sommaire

3.1	Description des échantillons	53
3.1.1	Élaboration des échantillons	53
3.1.2	Spectroscopie d'absorption	56
3.1.3	Spectroscopie de photoluminescence	58
3.1.4	Section efficace d'absorption	60
3.2	Dispositif de spectroscopie pompe-sonde	61
3.2.1	Principe de la spectroscopie pompe-sonde	61
3.2.2	Génération des impulsions pompe et sonde	62
3.2.3	Description du dispositif de mesure	68
3.3	Méthode d'analyse des spectres d'absorption transitoire . .	75
3.3.1	Obtention de spectres d'absorption transitoire	75
3.3.2	Analyse par ajustement du spectre d'absorption linéaire . . .	79
3.3.3	Analyse par déformation du spectre d'absorption linéaire . .	81
3.3.4	Analyse par intégration spectrale : méthode des moments . .	86

Ce chapitre présente les échantillons et les dispositifs expérimentaux utilisés pour les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit. Nous commencerons par décrire la préparation des échantillons étudiés ainsi que les techniques utilisées pour étudier leurs propriétés optiques linéaires. Puis nous détaillerons le dispositif de spectroscopie pompe-sonde qui permet la mesure des propriétés d'absorption d'échantillons pour une distribution électronique hors-équilibre. Pour finir seront détaillées les méthodes d'analyse permettant d'extraire à partir des mesures expérimentales les grandeurs physiques pertinentes pour relier l'absorption hors-équilibre à un modèle microscopique.

3.1 Description des échantillons

3.1.1 Élaboration des échantillons

Méthode de synthèse

Même s'il semble que la première observation de nanotubes de carbone multifeuilletts (MWNT) date de 1952 [105], l'intérêt de la communauté scientifique pour la synthèse

de nanotubes de carbone n'a vraiment écloé qu'à partir des années 1990 avec la synthèse et caractérisation de MWNT par Iijima en 1991 [106] puis de nanotubes monoparois (SWNT) indépendamment par Iijima [107] et Bethune [108] en 1993. Ces dernières ont été réalisées à l'aide de l'établissement d'arcs électriques entre deux électrodes de graphite. Un inconvénient de cette méthode est de produire de nombreuses autres espèces carbonées qui peuvent s'agglomérer aux nanotubes. Or, les applications envisagées des nanotubes nécessitent la production reproductible d'objets dont la structure est contrôlée. Les recherches se donc ardemment focalisées sur deux aspects : d'une part, l'obtention d'échantillons constitués majoritairement de nanotubes (en limitant la présence de catalyseurs ou d'autres espèces carbonées), d'autre part, en effectuant un tri de la large gamme de nanotubes créée (sélection selon le caractère métallique ou semi-conducteur, ou selon le diamètre ou l'angle chirale). Certains laboratoires de recherche ont même donné naissance à des *spin-off*, entreprises commercialisant des poudres ou solutions de nanotubes triées selon certains critères. Un exemple est la firme NanoIntegris issue du groupe de Mark Hersam de la Northwestern University (Illinois, États-Unis) [109,110].

La méthode de croissance de type CVD (*Chemical Vapor Deposition*) est désormais beaucoup utilisée pour produire des nanotubes monoparois. Elle permet en effet un contrôle des diamètres des nanotubes créés par un travail sur la taille des catalyseurs. De plus, la température lors de la synthèse est en général de l'ordre de 1000 K, bien moins que par la méthode d'ablation par arc électrique. Le principe général de la méthode CVD est de faire interagir des molécules carbonées apportées par un flux de gaz sur des catalyseurs. Ceux-ci sont constitués généralement d'agrégats de métaux de transition dont la dimension influe directement sur le diamètre des nanotubes qui s'y développent. Le carbone est apporté par du monoxyde de carbone dans le cas des méthodes HiPCO (*High Pressure Carbon Monoxyde*) et CoMoCAT (*Cobalt Molybden Catalyst*), la différence résidant dans la nature du catalyseur : des agrégats de fer formés *in situ* dans la première [111], des nanoparticules de cobalt dans la seconde [112]. Le contrôle de la taille des catalyseurs dans la méthode CoMoCAT permet d'obtenir une faible dispersion des diamètres des nanotubes synthétisés, on obtient une majorité de chiralité (6,5) accompagnée par des espèces au diamètre proche (surtout (7,5), (8,3) et (6,4)). Au contraire, la méthode HiPCO fournit une riche gamme de diamètres compris surtout entre 0,7 et 1,1 nm.

Suspensions de nanotubes

Le produit de ces synthèses se présente sous la forme d'une poudre noire volatile contenant des nanotubes de carbone ainsi que des espèces indésirables (catalyseurs, etc). La grande longueur et le caractère hydrophobe des nanotubes fait que cette poudre est très peu soluble. Les interactions de van der Waals entre nanotubes favorisent en effet la formation de fagots de nanotubes parallèles entre eux. Cette organisation permet notamment un transfert d'énergie ou de charge entre les différents nanotubes constituant un fagot [113]. Une conséquence drastique est l'absence de signal de luminescence des nanotubes semi-conducteurs dans ces fagots, les excitations présentes dans ces nanotubes étant transférées directement à des nanotubes métalliques où les recombinaisons non-radiatives dominent [16,114]. C'est pourquoi l'étude des propriétés optiques des nanotubes n'a véritablement pris son essor qu'avec la publication d'un procédé d'indi-

vidualisation des nanotubes [115], près de dix ans après les travaux d'Iijima. L'idée est de briser les fagots à l'aide d'ultrasons pour individualiser les nanotubes avant de stabiliser cette séparation par voie physico-chimique. Pour cela, les nanotubes sont piégés dans des micelles afin de les rendre solubles dans l'eau et d'empêcher leur ré-agrégation en fagots. Les nanotubes sont uniquement composés d'atomes de carbone et sont donc hydrophobes. Ceci permet leur encapsulation au cœur de micelles formées par des surfactants dont la partie hydrophobe est dirigée vers l'intérieur et la partie hydrophile est à l'extérieur au contact du solvant (figure 3.1). Pour finir, la solution subit une ultracentrifugation de manière à séparer les micelles contenant des nanotubes isolés de celles contenant des fagots. Les micelles de nanotubes isolés étant légèrement moins denses, elles se retrouvent après centrifugation au sommet de la solution tandis que les micelles de fagots sont en profondeur. Prélever le surnageant permet alors d'obtenir une solution de nanotubes individuels dont la stabilité autorise des mesures de propriétés optiques. Ces suspensions sont stables sur près d'une année. Plus de détails sur la mise en solution des nanotubes au laboratoire sont disponibles dans la thèse de Cyrielle Roquelet [116].

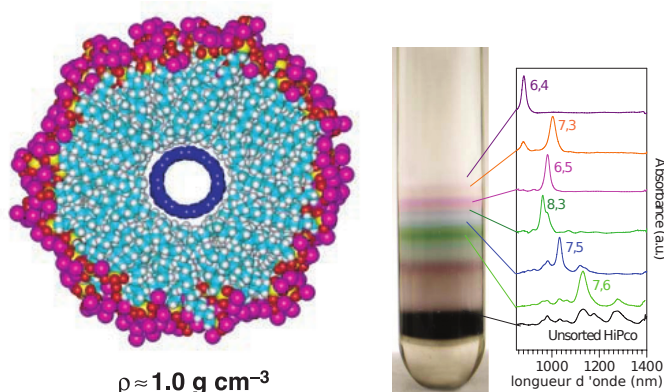


FIGURE 3.1 – Représentation d'un unique nanotube encapsulé au cœur d'une micelle (tiré de [115]). Séparation des différentes espèces chirales à l'aide de la méthode DGU (tiré de [117]).

Les solutions ainsi créées peuvent ensuite être fortement enrichies en une espèce chirale donnée grâce à la méthode dite DGU (*Density-Gradient Ultracentrifugation*) utilisée par la première fois pour trier des nanotubes en 2005 par le groupe de Mark Hersam [118]. L'idée repose sur le fait que l'interaction entre un surfactant et un nanotube dépend de sa géométrie (diamètre, angle chirale) ainsi que de ses propriétés électroniques (caractère métallique ou semi-conducteur). Un choix judicieux de surfactants permet alors à des nanotubes de différentes chiralités de former des micelles de densités suffisamment différentes pour être séparées par centrifugation. La figure 3.1 met en évidence la séparation des espèces chirales après l'étape de DGU. Remarquons que la richesse de la dispersion chirale des nanotubes HiPCO permet la sélection potentielle de nombreuses chiralités.

La solution de nanotubes étudiée dans le chapitre 4 est une solution commerciale enrichie en nanotubes (6,5) par DGU de la société NanoIntegris. Les détails de la com-

position de la solution ne sont pas dévoilés (comme par exemple la combinaison de surfactants utilisés). La solution de nanotubes étudiée dans le chapitre 5 est élaborée à partir d'une poudre commerciale de nanotubes CoMoCAT mise en solution au laboratoire d'après la méthode évoquée plus haut. Ces différentes solutions ont été placées dans des cuves de quartz suprasil d'épaisseur 1 mm, ce matériau a été choisi car il n'était ni absorbant, ni fluorescent dans la gamme du visible et du proche infrarouge.

3.1.2 Spectroscopie d'absorption

La propriété optique d'un échantillon la plus simple à étudier est sa capacité à absorber la lumière. Comme il a été évoqué dans le chapitre 2, les propriétés optiques d'un système fortement excité sont différentes des propriétés à l'équilibre. On ne s'intéressera dans cette section qu'aux propriétés optiques pour des systèmes peu perturbés. Dans l'ensemble de ce manuscrit l'indice 0 sera alors utilisé pour indiquer que la distribution de charge dans l'échantillon est à l'équilibre, par opposition aux propriétés optiques transitoires étudiées dans ces travaux de thèse. On définit la transmission T_0 d'une suspension par $T_0 = I_0/I_{\text{in}}$ où I_{in} est l'intensité lumineuse incidente et I_0 l'intensité après la traversée de la suspension. On peut décrire de manière équivalente les propriétés d'absorption d'un système en introduisant deux autres grandeurs, le coefficient d'absorption α et l'absorbance A , définies par :

$$T_0 = e^{-\alpha_0 l} \quad \text{et} \quad A_0 = -\log_{10}(T_0) = \frac{\alpha_0 l}{\ln 10}, \quad (3.1)$$

où l est l'épaisseur traversée par la lumière. L'absorption dépend éventuellement de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents (ou de manière équivalente de la longueur d'onde), on mesure donc en général le spectre d'absorption $A_0(\hbar\omega)$. Lorsque la concentration d'espèces absorbantes, notée C , est suffisamment faible (gaz ou solutions diluées), on peut exprimer l'absorbance par la loi de Beer-Lambert $A_0 = \epsilon_0 l C$ où ϵ_0 (dépendant de $\hbar\omega$) est appelé coefficient d'extinction molaire. Mesurer l'absorbance donne donc un accès direct à la concentration d'une espèce si on connaît son coefficient d'extinction. Dans un milieu suffisamment dilué, chaque espèce peut être considérée indépendamment et apporter sa propre contribution à l'absorbance. Celle-ci est donc additive et peut s'écrire $A_0 = \sum_i \epsilon_i l C_i$ si plusieurs espèces i sont présentes. Le spectre d'absorption est alors la somme des contributions associées à chaque espèce pondérées par leur concentration.

Plusieurs contributions à la diminution d'intensité à la traversée de l'échantillon ont été négligées dans le paragraphe précédent. Le flux lumineux est en effet partiellement réfléchi par chaque dioptre traversé, notamment les faces avant et arrières de l'échantillon, ce qui diminue sa transmission. S'intéresser à l'absorption de molécules en solution nécessite aussi de s'affranchir de la contribution de l'absorption du solvant. Ces deux contributions peuvent être éliminées en utilisant une mesure de l'intensité transmise à travers une cuve de solvant à la place de la mesure de l'intensité incidente I_{in} . Les surfactants présents dans la solution peuvent aussi absorber en partie le flux lumineux. De plus, les micelles formées sont susceptibles de diffuser la lumière du fait de leur taille pouvant atteindre les centaines de nanomètres. Ainsi, pour des solutions de compositions connues élaborées au laboratoire, il est judicieux d'utiliser comme référence une cuve d'eau déionisée (le solvant) contenant des surfactants en concentration

équivalente à la solution de nanotubes. Ce sera le cas des spectres de solutions de type CoMoCAT. Par contre, comme la composition des solutions commerciales de la société NanoIntegris nous est inconnue, la référence utilisée est simplement une cuve d'eau déionisée.

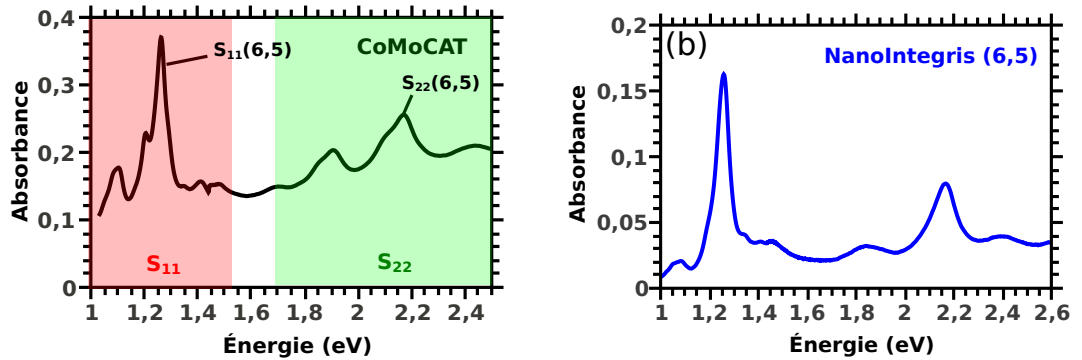


FIGURE 3.2 – Spectres d’absorption d’une solution de nanotubes CoMoCAT (gauche) et d’une solution commerciale NanoIntegris enrichie en (6,5) (droite).

Les mesures d’absorption ont été effectuées à l’aide d’un spectromètre USB de la société Ocean Optics calibré en longueur d’onde à l’aide de lampes spectrales. Sur la figure 3.2 sont représentés les spectres d’absorption des solutions étudiées lors de cette thèse. On observe la présence de raies d’absorption correspondant aux différentes transitions des espèces chirales présentes. Les pics observés de 1 à 1,5 eV (proche infrarouge) sont attribués à des transitions S_{11} tandis que ceux observés entre 1,6 et 2,5 eV (visible) correspondent principalement à des transitions S_{22} . La largeur de raie S_{11} est ici de l’ordre de 30 meV, ce qui permet de confirmer la qualité de l’individualisation des nanotubes. Dans le cas de nanotubes en fagots, cette largeur serait considérablement augmentée [119]. La résonance S_{22} est plus large, de l’ordre de 70 meV. Ces valeurs sont proches des largeurs de raie de nanotubes uniques à température ambiante [19,120]. Les décalages de raie dus aux variations locales de l’environnement des nanotubes dans la solution sont donc faibles : la largeur estimée sur le spectre d’absorption est donc proche de la largeur homogène des nanotubes. L’amplitude relative des pics permet d’estimer qualitativement les abondances relatives des différentes espèces chirales. On remarque alors que l’espèce (6,5) est dominante dans les solutions de nanotubes CoMoCAT. Ceci est encore plus le cas pour la solution commerciale enrichie en (6,5). On observe également un fond d’absorption croissant avec l’énergie. Une contribution intrinsèque aux nanotubes semi-conducteurs étudiés est en partie responsable de ce fond : l’absorption hors-résonance des nanotubes vers le continuum de paires électron-trou libres (voir section 1.2.2) [121]. Mais des contributions extrinsèques à ces nanotubes existent aussi : diffusion, présence de nanotubes métalliques, de fagots, de carbone sous d’autres formes et de catalyseur [119].

3.1.3 Spectroscopie de photoluminescence

Lors de l'absorption d'un photon par un système, un électron est promu, transitoirement, vers un niveau excité initialement vide. Lors de la relaxation de cet électron, une partie de l'énergie acquise peut être libérée en émettant des photons de plus basse énergie que celui absorbé. Le reste de l'énergie est dissipée par l'émission de phonons. La spectroscopie de photoluminescence (PL) est l'étude du spectre des photons émis après excitation lumineuse d'un échantillon. Il est aussi possible de se focaliser sur l'émission à une énergie donnée et de mesurer son intensité en fonction de l'énergie des photons incidents. On obtient alors un spectre d'excitation de la photoluminescence (PLE). Cette technique est plus riche en informations que la spectroscopie d'absorption car elle couple des informations sur l'absorption et sur l'émission. Cependant, l'interprétation est délicate car elle nécessite de connaître les processus de conversion interne de l'énergie. Nous allons voir notamment que si l'échantillon contient plusieurs espèces, leurs contributions sont plus facilement séparables.

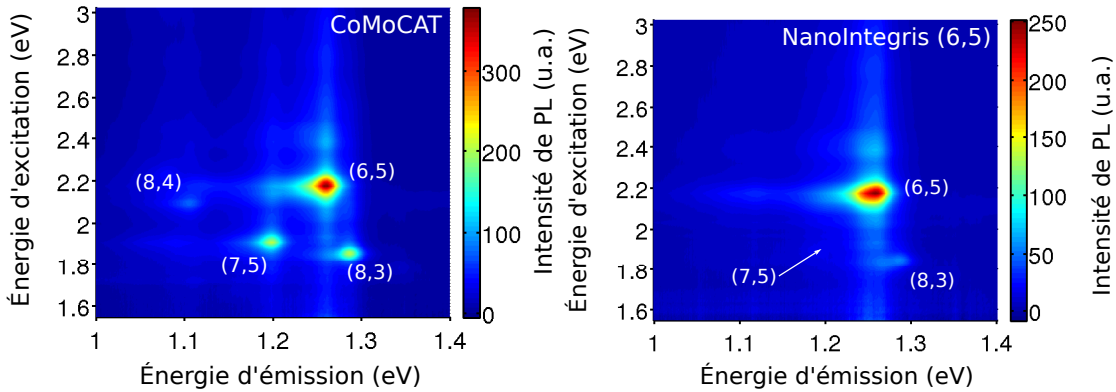


FIGURE 3.3 – Cartes de PLE d'une solution de nanotubes CoMoCAT (gauche) et d'une solution commerciale NanoIntegris enrichie en (6,5) (droite). Les différentes espèces chirales présentes en solution sont identifiables par leur couple d'énergie (S_{22} , S_{11}).

Les mesures de PL présentées ont été effectuées par Fabien Vialla et Géraud Delport au Laboratoire Aimé Cotton. L'excitation est produite par une lampe Xénon émettant un spectre continu suivie d'un monochromateur fournissant un faisceau de largeur spectrale 5 nm. La puissance au niveau de l'échantillon est d'environ $20 \mu\text{W}/\text{nm}$ sur une gamme d'énergie entre 1,45 eV (855 nm) et 3,55 eV (350 nm). L'analyse spectrale des photons émis est effectuée par un spectromètre couplé à une barrette de photodiodes InGaAs qui permet une bonne détectivité de 0,8 à 1,4 eV (de 885 à 1550 nm). Plus de détails sur le dispositif expérimental sont disponibles dans la thèse de Fabien Vialla [43]. Des cartes de PLE sont présentées figure 3.3 pour la solutions de nanotubes CoMoCat et la solution commerciale enrichie en (6,5), évoquées section 3.1.2. Elles représentent en fausses couleurs l'intensité de PL en fonction des énergies d'émission et d'absorption. Le pas en longueur d'onde d'excitation est de 5 nm (donc le pas en énergie varie de 10 à 36 meV). L'intensité est normalisée par le flux de photons pour chaque énergie d'excitation. On remarque des pics d'intensité de PL pour des couples spécifiques d'énergie

d'excitation et d'émission. Chaque pic est attribué à une famille chirale donnée et correspond à l'absorption de photons par la transition S_{22} (dans la gamme d'énergie de 1,6 à 3 eV) et d'émission de photons par la transition S_{11} (gamme de 1 à 1,4 eV). Dans le cas de la solution de CoMoCAT, les raies d'absorption des transitions S_{11} des nanotubes (6,5) et (8,3) se recouvraient partiellement, de même pour les S_{22} des nanotubes (7,5) et (8,3), voir figure 3.2. Par contre ces différentes contributions sont clairement séparables sur la carte de PLE, il est alors aisé d'assigner chaque résonance à une famille chirale de nanotubes. La résonance des (6,4) pour une transition S_{11} à 1,38 eV n'apparaît pas sur la carte à cause des filtres et du détecteur utilisé. La carte de PLE de la solution NanoIntegris illustre l'efficacité de l'enrichissement en nanotubes (6,5) malgré la présence de nanotubes (8,3) résiduels. Remarquons aussi que l'existence de pics de luminescence suggère un bon fractionnement des fagots. En effet, la présence d'un nanotube métallique dans un fagot annihile la luminescence des autres nanotubes du fagot. Ainsi, seule la présence notable de petits fagots (voire de nanotubes individuels) permet l'observation de la luminescence des nanotubes semi-conducteurs.

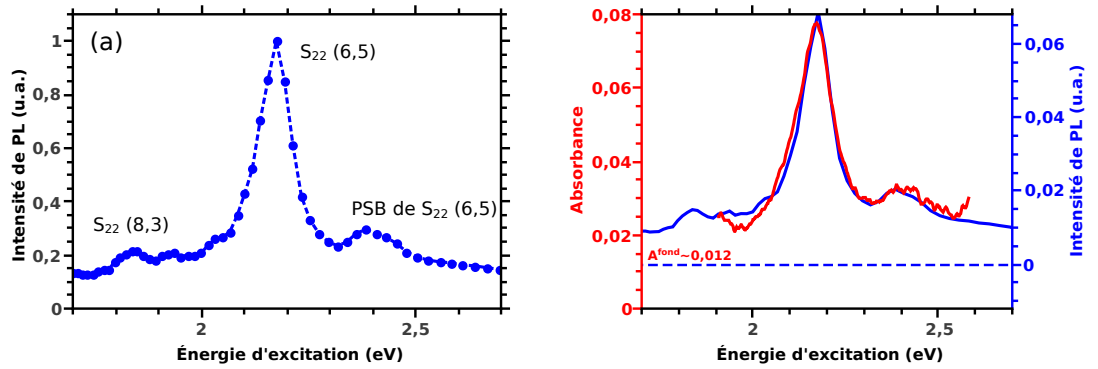


FIGURE 3.4 – (a) Spectre de PLE de la solution enrichie en (6,5) pour une émission de 1,22 à 1,27 eV. (b) Comparaison avec l'absorbance (rouge) du spectre de PLE verticalement translaté (bleu).

Ces données permettent d'obtenir un spectre de PLE en intégrant sur une gamme d'énergie d'émission. La figure 3.4 présente en fonction de l'énergie d'excitation l'intensité de photoluminescence intégrée pour les énergies d'émission entre 1,22 et 1,27 eV (autour de la résonance $S_{11}^{(6,5)}$). Ce spectre est dominé par un pic correspondant à l'absorption par la transition $S_{22}^{(6,5)}$ vers 2,3 eV. La structure centrée à 2,4 eV correspond à l'absorption via la bande latérale de phonon (PSB) de la transition $S_{22}^{(6,5)}$. Notons que les raies d'absorption $S_{22}^{(6,5)}$ et $PSB_{22}^{(6,5)}$ se recouvrent partiellement du fait de leur largeur de l'ordre de 70 meV. Par comparaison, une largeur de S_{11} de l'ordre de 30 meV implique a priori que $S_{11}^{(6,5)}$ et $PSB_{11}^{(6,5)}$ se recouvrent moins, même si l'encombrement spectral empêche de le confirmer expérimentalement. Le domaine d'intégration de l'énergie d'émission comprend aussi en partie la résonance $S_{11}^{(8,3)}$, c'est pourquoi une légère bosse apparaît dans le spectre de PLE vers 1,85 eV attribuée à $S_{22}^{(8,3)}$. La figure 3.4 met aussi en lumière un atout de la spectroscopie de photolumi-

nescence vis-à-vis de la spectroscopie d'absorption : la moindre importance d'un fond dans les spectres. D'une part, les espèces responsable de l'absorption extrinsèque (catalyseur, nanotubes métalliques) présentent une photoluminescence négligeable. D'autre part, intégrer sur une gamme restreinte d'énergie d'émission permet d'amoindrir dans le spectre de PLE les contributions des autres chiralités. Sur la figure 3.4b, le spectre de PLE est normalisé et verticalement translaté de manière à reproduire l'absorbance dans un domaine d'énergie où la contribution des (6,5) est majoritaire. On voit que l'allure de la résonance est similaire pour les deux mesures. Ainsi, les processus de conversion interne d'énergie dépendent peu de l'énergie dans cette gamme. Cette observation donne aussi une estimation du fond d'absorption extrinsèque non lié aux nanotubes (6,5) de l'ordre de $A_0^{\text{fond}} \simeq 0,012$ au voisinage de S_{22} pour une cuve d'épaisseur 1 mm (soit $\alpha_0^{\text{fond}} \simeq 0,027 \text{ mm}^{-1}$). On peut alors définir une nouvelle grandeur $A_0^{\text{intrinsèque}}$ correspondant à l'absorption dont ce fond est retranché :

$$A_0^{\text{intrinsèque}}(\hbar\omega) = A_0(\hbar\omega) - A_0^{\text{fond}} \quad (3.2)$$

Dans le cas d'une solution de nanotubes riche en espèces chirales, le spectre de PLE obtenu par simple intégration de l'émission est constitué de contributions de nombreuses espèces. Dans le but de décorréler ces différentes contributions, une méthode basée sur un ajustement global des spectres de photoluminescence a été développée par Fabien Vialla [43]. L'application de cette procédure à la solution enrichie en nanotubes (6,5) donne en pratique les mêmes résultats que l'intégration directe, justifiant l'utilisation de cette dernière dans le cas de cette solution.

3.1.4 Section efficace d'absorption

Le coefficient d'absorption définit la capacité d'un échantillon, macroscopique ou non, à absorber des photons. La grandeur microscopique équivalente dans le cas d'une molécule est la section efficace d'absorption, homogène à une surface et généralement notée σ . Cette grandeur relie le taux d'absorption de photon par unité de temps w au flux lumineux incident f (nombre de photons incidents par unité de temps et de surface) : $w = \sigma.f$. La section efficace permet donc d'estimer la population électronique photo-créeée dans un système à partir du flux de photons incidents. Récemment, plusieurs équipes ont estimé expérimentalement la section efficace de nanotubes de carbone par des mesures sur nanotube unique [122, 123]. En parallèle, notre groupe a tiré profit du transfert d'énergie dans des composés hybrides nanotubes/porphyrines pour estimer la section efficace dans le cas d'une excitation résonante avec S_{22} [124]. Dans le cas de l'espèce (6,5) qui nous intéresse particulièrement, la section efficace par unité de longueur de nanotube de la transition S_{22} pour une polarisation parallèle à l'axe du nanotube vaut :

$$\sigma_{S_{22}}^{\parallel}(6,5) = 330 \pm 60 \text{ nm}^2/\mu\text{m} = (3,3 \pm 0,6).10^{-12} \text{ cm}^2/\mu\text{m} \quad (3.3)$$

Dans le cas d'un ensemble de nanotubes d'orientations aléatoires, la section efficace moyenne vaut alors $\bar{\sigma} = \sigma^{\parallel}/3$ si l'absorption selon une polarisation perpendiculaire à l'axe du nanotube est négligée. Dans la suite du manuscrit, il sera particulièrement intéressant d'estimer le nombre moyen de photons absorbés par les nanotubes sous

excitation résonante de la transition S_{11} par nos sources lumineuses. Deux facteurs supplémentaires sont à prendre en compte pour évaluer une telle section efficace effective. D'une part, le spectre d'absorption permet d'estimer la section efficace de S_{11} connaissant celle de S_{22} . D'autre part, il faut aussi considérer le recouvrement entre le spectre de l'excitation et le spectre d'absorption. Dans le cadre de cette thèse, le faisceau permettant d'exciter les échantillons est de largeur spectrale à mi-hauteur de 33 meV (voir section 3.2.2), soit de l'ordre de la largeur de la transition S_{11} . Finalement, dans le cas d'une excitation accordée sur S_{11} , la prise en compte de ces deux facteurs donne une estimation de la section efficace effective à considérer :

$$\sigma_{\text{eff}} = (1, 0 \pm 0, 5) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\mu\text{m} \quad (3.4)$$

Cette valeur nous permettra d'estimer la densité moyenne d'excitons par nanotube sous excitation de S_{11} dans le chapitre 4. Du fait de l'incertitude sur la valeur de $\sigma_{S_{22}}^{\parallel}(6, 5)$, sur le rapport entre sections efficaces de S_{11} et de S_{22} et sur le recouvrement des spectres d'excitation et d'absorption (surtout à cause du fond d'absorption), cette valeur est entachée d'une incertitude importante.

3.2 Dispositif de spectroscopie pompe-sonde

Des signatures des interactions entre excitons dans les nanotubes sont présentes dans ses propriétés d'absorption lorsqu'il est le siège d'une population électronique hors-équilibre. Pour établir cette population électronique transitoire, les sources lumineuses utilisées doivent satisfaire plusieurs critères :

- Les processus de relaxation des excitons dans les nanotubes peuvent avoir des durées caractéristiques inférieures à la picoseconde [67]. Il faut donc avoir recours à un phénomène physique encore plus rapide, ce qui est assuré par des générateurs d'impulsions lumineuses dont la durée est de l'ordre de la centaine de femtosecondes.
- Le spectre d'absorption des nanotubes possède des raies du visible à l'infrarouge proche, ces sources lumineuses doivent donc être accordables sur une très large gamme de fréquence. Obtenir de nouvelles fréquences à partir d'une source de largeur spectrale réduite est possible grâce aux processus optiques non-linéaires que sont l'automodulation de phase et l'amplification paramétrique optique [125, 126].
- Finalement, aucun photodétecteur ne possède un temps de réponse suffisamment court pour permettre une résolution temporelle inférieure à la picoseconde, mais la méthode de spectroscopie pompe-sonde permet de s'affranchir de ce problème.

3.2.1 Principe de la spectroscopie pompe-sonde

Le principe de la spectroscopie pompe-sonde est schématisé sur la figure 3.5. Une première impulsion lumineuse intense, appelée *pompe*, traverse l'échantillon étudié. Elle est alors partiellement absorbée et place donc transitoirement l'échantillon dans une configuration électronique hors-équilibre. Une deuxième impulsion d'intensité très inférieure à la pompe, appelée *sonde*, arrive ensuite sur l'échantillon après un délai temporel

τ déterminé par la longueur des chemins optiques parcourus par les deux faisceaux. Mesurer l'intensité du faisceau sonde transmise à travers l'échantillon permet alors d'en déduire l'absorption de celui-ci après un retard τ suivant l'excitation initiale par la pompe. L'intérêt principal de cette méthode réside dans le fait que ce retard entre impulsions pompe et sonde est facilement ajustable par l'expérimentateur. En effet, il est possible de contrôler la position de miroirs à $\delta x = 0,1 \mu\text{m}$ près à l'aide d'une ligne à retard pilotée par ordinateur. Ce qui correspond à une variation de la distance parcourue par la lumière de $2\delta x$, d'où une variation de la durée de propagation de $\delta t = 2\delta x/c < 1 \text{ fs}$ où c est la vitesse de la lumière. Cette valeur est très petite devant la durée typique des impulsions lumineuses, de l'ordre de 150 fs (voir section 3.2.3). Il suffit alors de répéter la mesure d'intensité transmise pour différentes positions de la ligne à retard pour en déduire l'évolution de transmission de l'échantillon en fonction du retard de la sonde par rapport à la pompe.

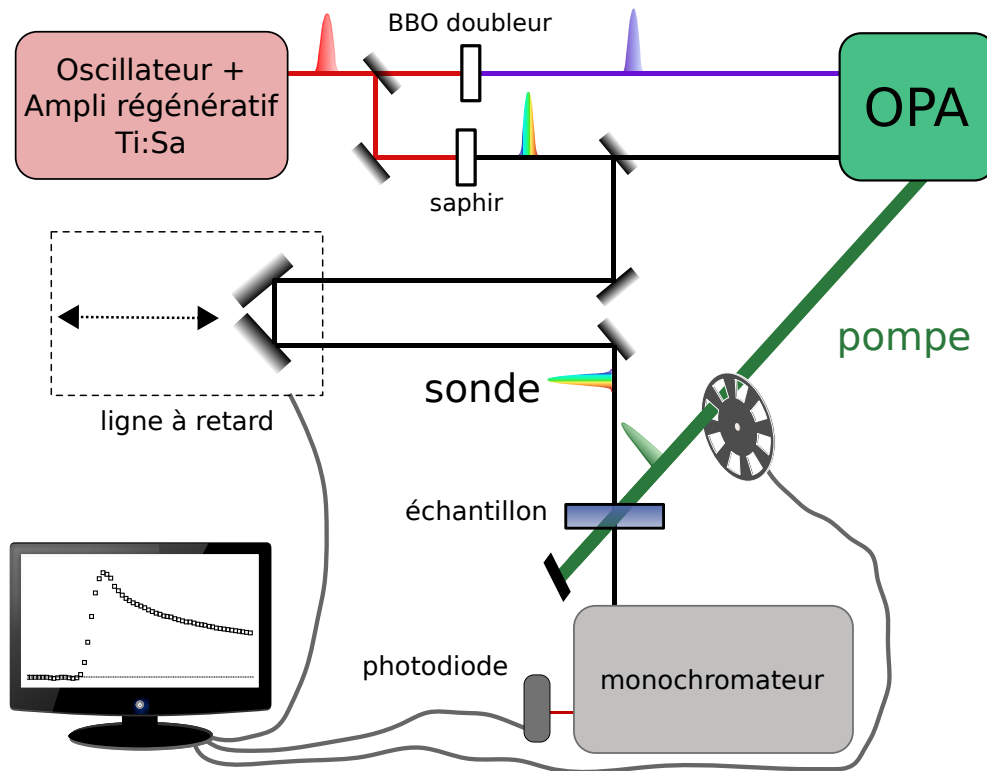


FIGURE 3.5 – Principe de la spectroscopie pompe-sonde

3.2.2 Génération des impulsions pompe et sonde

Les faisceaux lumineux utilisés sont générés par un dispositif expérimental en deux parties. La source d'impulsions femtosecondes est basée sur des dispositifs commerciaux : un oscillateur femtoseconde suivi d'un amplificateur régénératif d'impulsion. Ceci permet d'obtenir des impulsions suffisamment énergétiques pour enclencher les processus optiques non-linéaires de l'amplificateur paramétrique optique (OPA) qui suit.

Source d'impulsions femtosecondes

L'oscillateur femtoseconde commercial utilisé est un Vitesse, de la société Coherent. Le milieu amplificateur, un cristal de saphir dopé au titane (noté Ti:Sa), est pompé par un laser de type Verdi à 532 nm intégré au boîtier de l'oscillateur. Son fonctionnement sur le principe du blocage de modes par effet Kerr permet de délivrer un train d'impulsions de durée de l'ordre de 100 fs, à un taux de répétition de 80 MHz et de longueur d'onde moyenne 800 nm. La puissance moyenne est de 315 mW, c'est-à-dire 4 nJ par impulsion.

Ces impulsions sont ensuite amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif d'impulsion, le RegA 9000 de la société Coherent. L'amplificateur, comme l'oscillateur, est principalement constitué d'une cavité comprenant un cristal de Ti:Sa, pompé dans ce cas par un laser continu externe Verdi de 10 W. Mais la cavité du RegA comporte un modulateur acousto-optique appelé *cavity dumper* qui permet d'injecter de manière contrôlée une impulsion dans la cavité où elle va être amplifiée. Chaque impulsion effectue alors 25 aller-retours dans la cavité avant d'être éjectée par le cavity dumper. Un second modulateur acousto-optique (appelé *Q-Switch*) permet d'optimiser l'amplification. Lorsqu'aucune impulsion n'est présente dans la cavité, Q-Switch est activé pour bloquer la cavité, aucun faisceau laser ne peut alors s'y établir. Ceci permet au milieu amplificateur d'accumuler de l'énergie par pompage optique jusqu'à l'injection d'une nouvelle impulsion dans la cavité où le Q-Switch est à nouveau désactivé. Les alimentations des deux modulateurs doivent donc être soigneusement synchronisées pour obtenir une amplification efficace.

Lors des aller-retours de l'impulsion dans la cavité, elle traverse un certain nombre de fois des milieux matériels transparents (milieu amplificateur et modulateurs acousto-optiques). Pour la plupart des matériaux transparents dans le visible, la dérivée seconde de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence est positive à cause de la proximité des résonances électroniques dans l'UV. On peut montrer qu'il en résulte une dispersion de vitesse de groupe dans ces matériaux : les composantes de grande longueur d'onde se propagent plus vite que celles de courte longueur d'onde et se retrouvent donc sur le front avant de l'impulsion. La durée de l'impulsion est alors étirée jusqu'à atteindre environ 30 ps [127]. Ce phénomène de dérive de fréquence, appelé *chirp* en anglais, sera de nouveau évoqué dans la section 3.3.1. Pour réduire de nouveau la durée de l'impulsion il est possible de compenser la dispersion de vitesse de groupe. Les différentes composantes spectrales sont séparées spatialement à l'aide d'un élément dispersif (prisme ou réseau), puis les composantes de grande longueur d'onde sont amenées à effectuer un trajet plus long que celles de courte longueur d'onde de manière à compenser leur avance. Puis elles sont recombinaées à l'aide d'un élément dispersif (éventuellement le même que précédemment) en un seul faisceau. Le dispositif de compensation du RegA est constitué d'un seul réseau, d'un miroir et une lentille. La durée des impulsions en sortie est alors d'environ 170 fs.

En sortie du RegA on obtient finalement un train d'impulsion, de cadence réduite à $f_{\text{rep}} = 250$ kHz mais l'énergie par impulsion est désormais de $4,4 \mu\text{J}$ (d'où une puissance moyenne de 1,1 W), ce qui permet d'alimenter l'OPA. Le gain de l'amplificateur régénératif en énergie par impulsion est supérieur à 10^3 . Comme la durée de l'impulsion est augmentée d'un facteur inférieur à 2, le gain en puissance crête est aussi de l'ordre

de 10^3 .

Génération de la sonde par automodulation de phase

Pour mesurer le spectre d'absorption hors-équilibre des nanotubes de carbone, le spectre du faisceau sonde doit couvrir les domaines du visible et du proche-infrarouge. On peut réaliser ceci en générant un continuum de fréquences par un processus optique non-linéaire : l'automodulation de phase. Une fraction du faisceau issu du RegA (30%) est focalisée sur un cristal de saphir (prélevé par la lame séparatrice S1 de la figure 3.9). Ce matériau présente une susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 telle que l'indice de réfraction varie avec l'intensité lumineuse (effet Kerr). Les fronts avant et arrière des impulsions (qui correspondent à des variations brutales d'intensité) sont alors le siège d'une variation rapide d'indice de réfraction et par conséquent de la phase de l'onde en ce point. Ainsi la fréquence instantanée est modifiée, ce qui conduit lors de la propagation dans le cristal à un élargissement spectaculaire du spectre dont un exemple est présenté figure 3.6a. Remarquons que le spectre reste tout de même largement dominé par le spectre du faisceau incident autour de 800 nm (1,55 eV). Dans le domaine du proche infrarouge, une évolution quasiment linéaire en échelle semi-log (tirets rouges) indique une décroissance exponentielle de l'intensité pour des longueurs d'onde croissantes.

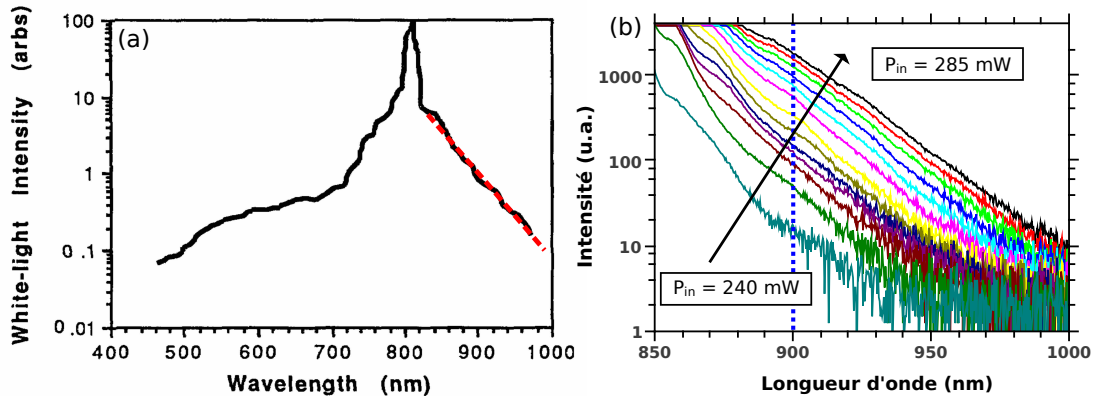


FIGURE 3.6 – (a) Spectre typique d'un continuum obtenu par automodulation de phase, issu de [127]. Au delà de 840 nm, l'intensité décroît approximativement exponentiellement avec la longueur d'onde (tirets rouges). (b) Évolution du spectre en fonction de la puissance incidente dans le proche infrarouge. Pointillés bleus : coupe correspondant à la figure 3.7.

La puissance du faisceau incident issu du RegA a un rôle crucial dans la qualité du continuum obtenu. Pour une intensité supérieure à 500 mW, le faisceau lumineux forme de multiples filaments instables ce qui produit de fortes fluctuations spatiales et spectrales [127]. En pratique, même pour des puissances incidentes inférieure à 300 mW, le faisceau dégrade régulièrement le cristal qui doit alors être parfois translaté. En dessous de ce seuil, l'intensité spectrale varie de façon drastique en fonction de la puissance incidente. La figure 3.6b présente le spectre du continuum de notre dispositif dans le

proche infrarouge pour plusieurs puissances incidentes. L'allure du spectre est peu modifiée : celui-ci reste linéaire en échelle semi-log et la pente est conservée. L'amplitude de l'intensité spectrale en fonction de la puissance incidente est présentée figure 3.7, pour une longueur d'onde de 900 nm. Celle-ci croît approximativement exponentiellement avec la puissance incidente. Par exemple, une diminution de 30 % de la puissance incidente peut diviser par 100 l'intensité lumineuse dans l'infrarouge. Un réglage optimal du RegA en amont est donc essentiel.

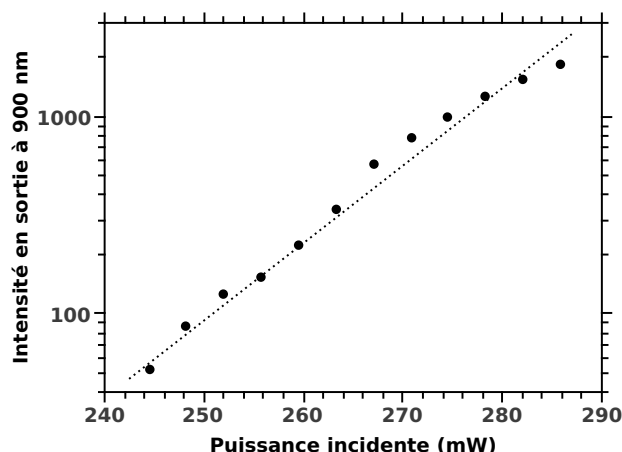


FIGURE 3.7 – Influence de la puissance incidente sur l'intensité spectrale créée à 900 nm (1,38 eV). La ligne pointillée met en valeur une croissance approximativement exponentielle sur cette gamme.

Une partie du continuum ainsi créé sert de faisceau *sonde* pour la spectroscopie pompe-sonde (prélevée par la lame séparatrice S2 de la figure 3.9). Le reste est injecté dans l'amplificateur paramétrique optique. La fraction du faisceau dirigée vers l'OPA ne nécessite pas d'être très énergétique. À l'inverse, des précautions doivent être prises pour le prélèvement du faisceau sonde. En effet, on a vu que l'intensité spectrale décroît exponentiellement dans l'infrarouge, domaine spectral essentiel pour la spectroscopie d'absorption des nanotubes. Pour améliorer la sensibilité du dispositif expérimental, il a été choisi de prélever le faisceau sonde de manière à obtenir une réflexion de l'ordre de 50 % dans le visible et de l'ordre de 75 % dans l'infrarouge, ce qui permet d'augmenter l'intensité du faisceau sonde dans le domaine infrarouge tout en alimentant tout de même l'OPA convenablement dans le visible. Un dépôt d'environ 15 nm d'argent sur une seule face d'une lame de verre satisfait ce critère. La figure 3.8 présente le spectre de réflexion de la lame pour un angle d'incidence de 45° . La lame choisie fait 1 cm d'épaisseur ce qui permet de facilement séparer les faisceaux réfléchis par chacune des faces pour ne conserver que la réflexion sur la face traitée.

Génération de la pompe par un amplificateur paramétrique optique

La spectroscopie pompe-sonde nécessite de produire un faisceau pompe dont la longueur d'onde est accordable dans l'ensemble du visible et de l'infrarouge de manière à pouvoir par exemple exciter sélectivement une transition d'une famille de nanotubes

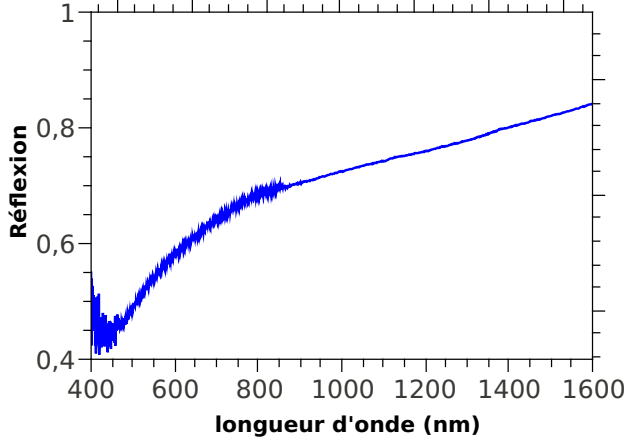


FIGURE 3.8 – Coefficient de réflexion de la lame de prélèvement du faisceau sonde pour un angle d'incidence de 45° .

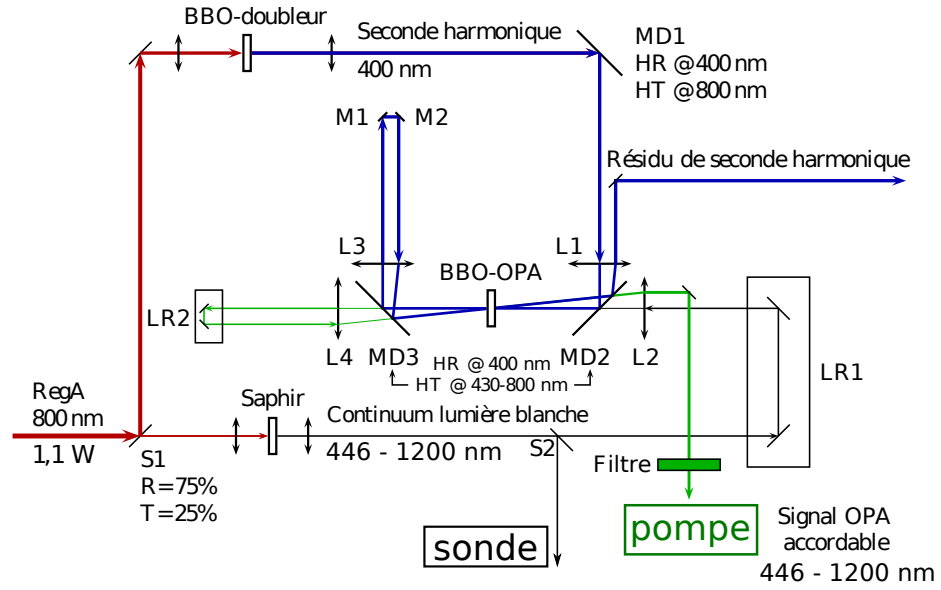
donnée. La pompe doit aussi être suffisamment intense pour pouvoir perturber le spectre d'absorption de manière détectable. Un amplificateur paramétrique optique permet la production d'un tel faisceau pompe. Il a été développé au laboratoire dans le cadre de la thèse d'Arnaud Labourt-Ibarre dont le manuscrit donne plus de détails sur son élaboration [128].

L'amplification paramétrique optique est basée sur un processus optique non-linéaire d'ordre 2 faisant interagir trois ondes dans un cristal :

- une onde généralement appelée *pompe* (à ne pas confondre avec la pompe de la spectroscopie-pompe sonde) de pulsation ω_p ,
- une onde appelée *signal* de pulsation $\omega_s < \omega_p$ et de flux beaucoup plus faible que l'onde pompe,
- une onde appelée *complémentaire* (ou *idler* en anglais) de pulsation ω_c .

Schématiquement il s'agit d'un processus non résonnant où la pompe amplifie l'onde signal et génère donc une onde complémentaire telle que $\omega_p = \omega_s + \omega_c$ d'après la conservation de l'énergie. Ce processus est efficace lorsque les ondes vérifient l'accord de phase $\Delta \vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_c = \vec{0}$. Cette relation est équivalente à la conservation de l'impulsion lors du processus microscopique impliquant trois photons et conduit à une relation sur l'indice de réfraction $n(\omega)$ de chaque onde dans le cristal $\hbar\omega_p n(\omega_p) = \hbar\omega_s n(\omega_s) + \hbar\omega_c n(\omega_c)$. Cette relation ne peut être vérifiée que pour un cristal biréfringent et pour des polarisations et angles d'incidence bien choisis. Le bêta borate de baryum (BBO) est pour cela utilisé car il est biréfringent, transparent dans le visible et l'infrarouge proche et car il possède une susceptibilité électrique non-linéaire d'ordre 2 élevée.

Le montage expérimental de l'OPA est présenté en détail sur la figure 3.9. Dans le but de pouvoir amplifier une onde signal dans le domaine du visible, il faut produire une onde de pulsation $\omega_p > \omega_{visible}$. Pour cela, la fraction du faisceau du RegA non dirigée vers le cristal de saphir est focalisée sur un autre cristal de BBO qui permet la génération de seconde harmonique $\omega_p = 2\omega_{RegA}$ (et donc $\lambda_p = \lambda_{RegA}/2 = 400 \text{ nm}$).



Lexique :

S = Séparatrice
R = Réflexion
T = Transmission

M = Miroir
HR = Miroir Hautement Réflectissant
HT = Miroir Hautement Transmetteur

MD = Miroir Dichroïque
L = Lentille
LR = Ligne à Retard

FIGURE 3.9 – Schéma de l'amplificateur paramétrique optique, tiré de [128].

Pour une puissance incidence de 720 mW, on peut obtenir 270 mW à 400 nm d'où une conversion de 38 %. Sur un second cristal de BBO est alors focalisé ce faisceau (rôle de l'onde pompe de l'OPA) et la fraction du continuum qui n'est pas utilisée comme faisceau sonde (rôle de l'onde signal). Une rotation de ce cristal permet de varier l'angle d'incidence et donc de sélectionner la pulsation du continuum pour laquelle l'accord de phase est réalisé. Deux passages successifs du continuum dans le cristal permettent d'amplifier considérablement l'impulsion pour une pulsation donnée. Sur chaque passage de l'onde signal, une ligne à retard permet de synchroniser l'arrivée de l'impulsion pompe et de l'impulsion signal pour compenser le chirp. Il est ainsi possible d'obtenir une onde signal de puissance moyenne pouvant atteindre 10 mW (environ 40 nJ par impulsion) sur une gamme de longueurs d'onde allant de 446 nm à au moins 1200 nm. Des filtres permettent ensuite de se débarrasser des composantes résiduelles autour de 800 nm qui n'ont pas été converties par le processus paramétrique (la part du continuum restant étant d'énergie négligeable). On obtient ainsi les impulsions servant de pompe dans la spectroscopie pompe-sonde. Deux spectres typiques de pompe centrés autour des résonances S_{11} (1,26 eV) et S_{22} (2,17 eV) sont présentés figure 3.10. Un ajustement par une fonction gaussienne $I(E) = \exp(-\frac{(E-E_0)^2}{2\Delta E^2})$ donne une largeur spectrale $\Delta E=14$ meV pour chaque configuration de l'OPA (soit une largeur à mi-hauteur de 32 meV).

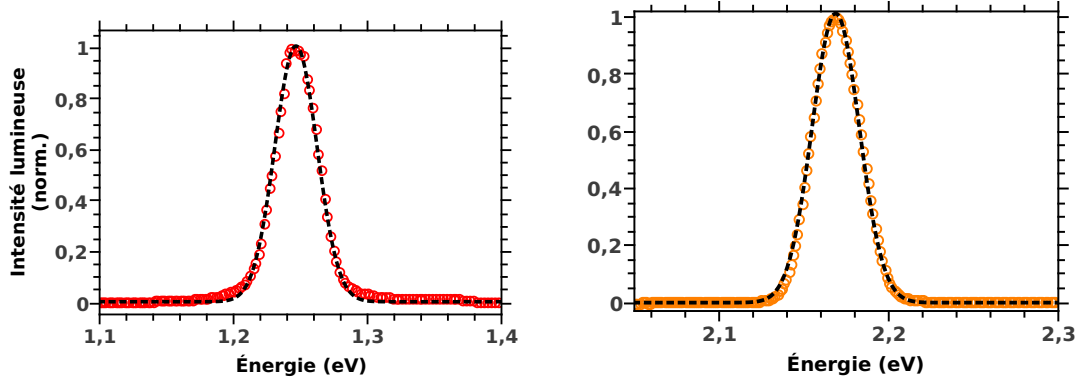


FIGURE 3.10 – Spectres de pompe centré sur S_{11} , soit 1,26 eV, (gauche, cercles rouges) et sur S_{22} , soit 2,17 eV (droite, cercles oranges). Ajustement par une gaussienne (tirets noirs).

3.2.3 Description du dispositif de mesure

Géométrie des faisceaux pompe et sonde

La grandeur pertinente pour évaluer la manière dont un ensemble de molécules est illuminé n'est pas la puissance mais plutôt la densité de puissance par unité de surface. Pour cela, il faut mesurer l'extension latérale de la pompe au niveau de l'échantillon. Il sera aussi possible d'estimer l'épaisseur effective d'interaction pompe-sonde dans l'échantillon. Les faisceaux pompe et sonde sont focalisés sur l'échantillon en formant entre eux un angle $\theta_{\text{ext}} = 16^\circ$ à l'extérieur de l'échantillon. Ceci permet de les séparer facilement en sortie et de pouvoir récolter uniquement le faisceau sonde. La largeur des faisceaux au point de focalisation, notée w (pour *waist* en anglais), a été mesurée par la méthode de la lame de rasoir. Un puissance-mètre mesure l'intensité lumineuse lorsqu'une lame de rasoir est translatée selon une direction perpendiculaire au faisceau. Le détecteur, de taille grande devant la largeur du faisceau, effectue donc l'intégration du profil transverse du faisceau entre le bord de la lame et une distance très éloignée du faisceau où son intensité est négligeable. Dérivée l'évolution de l'intensité en fonction de la position de la lame donne donc accès au profil transverse du faisceau. Des exemples de mesures sont exposées sur la figure 3.11.

On observe que le profil est raisonnablement ajusté par des gaussiennes de formule $I(x) = \exp(-\frac{x^2}{2w^2})$. Pour ces profils, on obtient des largeurs w de 58 μm , 45 μm et 35 μm pour respectivement la sonde à 1,46 eV, la pompe à 1,26 eV et à 2,17 eV. Pour des gaussiennes, le lien entre w et la largeur à mi-hauteur L est $L = 2w\sqrt{2\ln 2}$, d'où des valeurs respectives pour L de 137 μm , 106 μm et 82 μm . Remarquons que pour un faisceau donné, la largeur dépend légèrement de la longueur d'onde. La mesure de cette largeur nous donne aussi une évaluation de la longueur de Rayleigh qui estime la distance sur laquelle le waist varie peu au voisinage du point de focalisation. Pour un faisceau gaussien, on définit cette longueur par $z_R = \pi w^2/\lambda$, d'où dans notre cas des longueurs de Rayleigh de 6 mm pour la pompe et 12 mm pour la sonde. Cette valeur est très supérieure à l'épaisseur des cuves utilisées ce qui assure un pompage

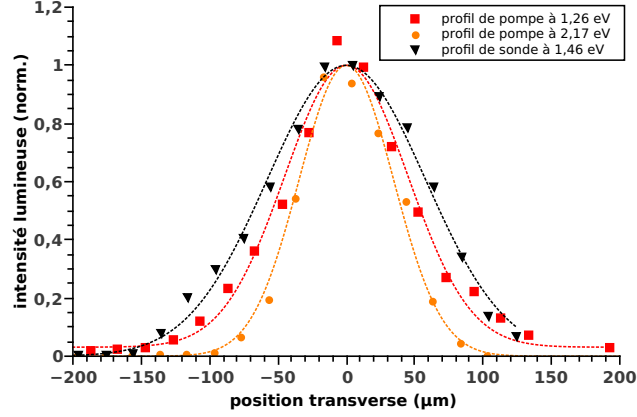


FIGURE 3.11 – Profil transverse d'intensité pour la sonde à 1,46 eV (triangles noirs), pour la pompe à 1,26 eV (carrés rouges) et à 2,17 eV (ronds orange).

homogène. Cette estimation est bien en accord avec une observation expérimentale : à sonde fixe, décaler l'intersection entre pompe et sonde de quelques millimètres (et placer l'échantillon en ce nouveau point) n'a aucune incidence sur la valeur du signal pompe-sonde mesuré.

Les mesures de puissance ont été effectuées à l'aide d'un puissance-mètre de temps d'intégration long devant la période de répétition des impulsions. Il mesure donc une puissance moyenne P reliée à l'énergie par impulsion E_{imp} par $P = E_{\text{imp}} f_{\text{rep}}$ où $f_{\text{rep}} = 250$ kHz est la fréquence de répétition des impulsions. L'estimation de n_{photons} , nombre de photons par impulsion par unité de surface, est alors donnée par :

$$n_{\text{photons}} = \frac{1}{S} \frac{E_{\text{imp}}}{h\nu} = \frac{P}{Sh\nu f_{\text{rep}}}, \quad (3.5)$$

où S est la surface éclairée par le faisceau au voisinage du point de focalisation, et ν est la fréquence des photons du faisceau pompe. Il est possible de définir l'extension spatiale du faisceau par la grandeur d définie par :

$$d = \int dx \frac{I(x)}{I_{\text{max}}} = w\sqrt{2\pi}. \quad (3.6)$$

La surface S peut alors être estimée par $S \simeq \pi(d/2)^2$. La puissance moyenne de la pompe peut être ajustée d'environ 1 μW à 10 mW, d'où un ordre de grandeur pour n_{photons} de 10^{11} à 10^{15} cm^{-2} .

Maintenant que les diamètres des faisceaux sont connus, il est possible de procéder à une évaluation de l'épaisseur effective d'interaction pompe-sonde dans l'échantillon. La figure 3.12 représente l'intersection des faisceaux dans l'échantillon. L'épaisseur de la cuve de quartz est $l = 1$ mm, petit devant les longueurs de Rayleigh des faisceaux dont on peut alors négliger la divergence. L'angle entre les faisceaux à l'intérieur de la cuve θ_{int} est donné par la loi de Snell-Descartes : $n_{\text{air}} \sin(\theta_{\text{ext}}) = n_{\text{eau}} \sin(\theta_{\text{int}})$ où l'indice de réfraction de la solution est assimilé à celui du solvant. Pour simplifier, supposons que le faisceau pompe est homogène sur une largeur estimée par sa largeur à mi-hauteur d .

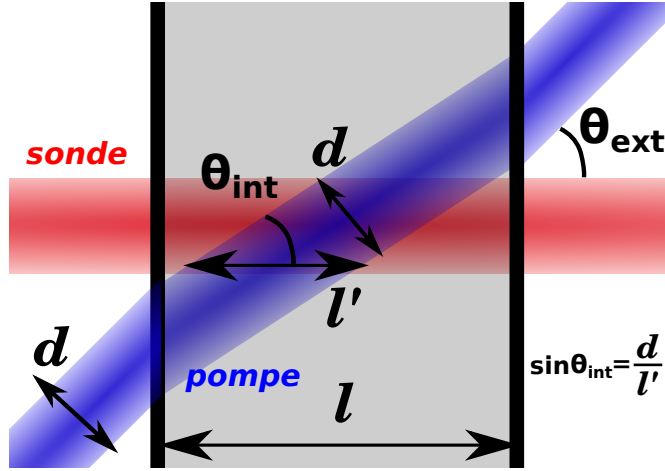


FIGURE 3.12 – Géométrie de l'intersection des faisceaux pompe et sonde dans l'échantillon.

Dans le cas où le diamètre de la sonde est suffisamment petit, chaque rayon constituant la sonde traverse une épaisseur effective d'interaction l' . En revanche, au delà d'un certain diamètre, une partie de la sonde traverse une épaisseur effective moindre. Dans notre configuration expérimentale, le diamètre de la sonde est de quelques pourcents supérieur à ce seuil. La grandeur l' donne alors une estimation correcte de la longueur effective d'interaction et vaut dans notre configuration :

$$l' = \frac{d}{\sin(\theta_{\text{int}})} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{air}}} \frac{d}{\sin(\theta_{\text{ext}})} \quad (3.7)$$

En prenant $d = 0,1 \text{ mm}$, $n_{\text{air}} = 1$, $n_{\text{eau}} = 1,33$ et $\theta_{\text{ext}} = 16^\circ$, on obtient $l'/l = 0,48 = 1/2,1$. La variation de diamètre du faisceau pompe à cause de la réfraction est négligeable dans cette configuration. La sonde n'interagit donc avec la pompe que sur environ la moitié de l'épaisseur de l'échantillon.

Mesure de transmission différentielle

Le faisceau sonde est focalisé sur l'échantillon avant d'être injecté dans un monochromateur de type Jobin Yvon HR320 qui permet de sélectionner la longueur d'onde pour laquelle on souhaite mesurer la transmission. En sortie, une photodiode à avalanche au silicium permet de mesurer l'intensité lumineuse dans le visible et le proche-infrarouge pour des énergies supérieures à 1,18 eV (1050 nm). Au delà, le détecteur utilisé est une photodiode à avalanche à base d'InGaAs dont l'électronique de contrôle et de lecture a été développée au laboratoire par Anne Denis. La tension de sortie de la photodiode est alors mesurée à l'aide d'appareils, détaillés plus loin, dont le temps d'intégration est long grand devant la durée entre deux impulsions ($4 \mu\text{s}$). Les deux faisceaux pompe et sonde sont issus de la même source d'impulsions, les séquences d'impulsions qui les constituent sont donc synchronisées : des paires d'impulsions pompe et sonde traversent donc l'échantillon avec toujours le même retard τ . Comme déjà présenté sur la figure 3.5, la longueur du trajet du faisceau sonde est ajustable en utilisant une ligne à

retard dont la position est contrôlée par ordinateur, ce qui permet d'ajuster le retard τ . Le dispositif de mesure permet alors de mesurer l'intensité transmise par l'échantillon à un temps τ après excitation par la pompe.

Pour une faible excitation des nanotubes de carbone par le faisceau pompe, la faible variation d'absorption induite peut être masquée par le bruit d'intensité du faisceau sonde. Une mesure de variation d'intensité par détection synchrone permet d'augmenter la sensibilité de l'expérience. Le faisceau pompe est mécaniquement modulé à l'aide d'un hacheur à la fréquence $f_{\text{modul}} = 1,5$ kHz, fréquence très basse devant le taux de répétition des impulsions 250 kHz. Le signal recherché possède alors une composante spectrale importante à cette fréquence de modulation. Un amplificateur à détection synchrone permet alors de mesurer l'amplitude de cette composante et de s'affranchir du bruit d'intensité présent dans les autres domaines du spectre. Cette méthode permet des mesures de variation relative de transmission avec un seuil de 10^{-5} .

Sur la figure 3.13 est représentée schématiquement l'évolution de l'intensité lumineuse en sortie du dispositif due à la modulation mécanique du faisceau pompe (donc à une échelle temporelle grande devant la durée entre deux impulsions) pour un délai pompe-sonde τ donné. Notons I_0 , l'intensité transmise en absence de pompe (en accord avec la section 3.1.1) et $I(\tau) = I_0 + \Delta I(\tau)$ l'intensité transmise en présence de la pompe. I_0 est simplement mesuré par un multimètre continu branché sur le détecteur utilisé, le temps d'intégration étant supérieur à 100 ms.

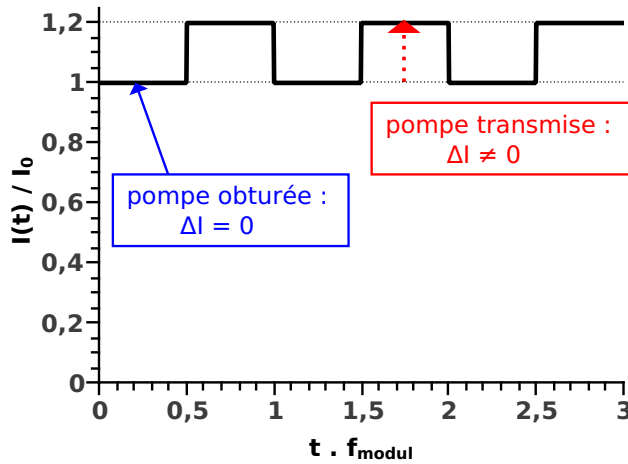


FIGURE 3.13 – Représentation schématique de l'évolution de l'intensité transmise $I(t)$ en fonction du temps normalisé à la période de modulation $1/f_{\text{modul}}$. Lorsque la pompe est transmise par le hacheur, l'intensité transmise varie de ΔI (positive sur le schéma).

La mesure de variation d'intensité est par contre moins directe. Considérons un signal périodique $I(t)$ de fréquence f_0 , sa décomposition de Fourier s'écrit :

$$I(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} I_n \cos(2\pi n f_0 t + \phi_n). \quad (3.8)$$

L'amplificateur à détection synchrone est calibré pour donner dans ce cas la grandeur

I_{DS} définie par :

$$I_{DS} = \frac{I_1}{\sqrt{2}}, \quad (3.9)$$

ce qui donnerait directement l'amplitude efficace pour un signal sinusoïdal. Comme ici nous sommes intéressés par $\Delta I(\tau)$ qui est l'amplitude crête à crête d'un signal créneau, un calcul de transformée de Fourier donne la relation :

$$\Delta I(\tau) = \sqrt{2} \cdot \frac{\pi}{2} I_{DS}(\tau) \simeq 2,22 I_{DS}(\tau). \quad (3.10)$$

Une calibration expérimentale de ce facteur donne plutôt un préfacteur 2,47 qui est légèrement supérieur. Ceci est en accord avec le fait que la largeur du faisceau pompe modulé n'est pas négligeable devant la taille des créneaux du hacheur mécanique, le signal est donc en pratique un trapèze ce qui diminue la valeur de son premier coefficient de Fourier à amplitude crête à crête donnée.

À partir des mesures de variation relative d'intensité, il est possible de déduire la variation relative de transmission de l'échantillon. En utilisant la définition donnée dans la section 3.1.1, on montre que :

$$\frac{\Delta T(\tau)}{T_0} = \frac{\Delta I(\tau)}{I_0}. \quad (3.11)$$

En faisant intervenir la variation du coefficient d'absorption α et l' , la longueur sur laquelle la pompe et le sonde interagissent sur l'échantillon estimée précédemment, cette relation s'écrit :

$$\frac{\Delta T(\tau)}{T_0} = \frac{e^{-\alpha(\tau)l'} - e^{-\alpha_0 l'}}{e^{-\alpha_0 l'}} = e^{-\Delta\alpha(\tau)l'} - 1. \quad (3.12)$$

Cette dernière relation s'inversant en :

$$\Delta\alpha(\tau)l' = -\ln\left(1 + \frac{\Delta T(\tau)}{T_0}\right) \underset{\frac{\Delta T}{T_0} \rightarrow 0}{\sim} -\frac{\Delta T(\tau)}{T_0} \quad (3.13)$$

Cette dernière approximation couramment effectuée n'est valable que si la variation relative de transmission est petite. Par exemple pour $\Delta T/T_0 = 10\%$, l'erreur relative commise sur $\Delta\alpha$ par l'approximation est de 5%. Nous verrons notamment dans le chapitre 4 que la variation de transmission peut atteindre plusieurs dizaines de pourcents. Remarquons que la mesure permet donc d'avoir accès à une variation *relative* de transmission $\Delta T(\tau)/T_0$ qu'on peut relier à $\Delta\alpha(\tau)l'$, variation *absolue* du coefficient d'absorption au facteur l' près. Pour une position fixée du monochromateur, il suffit d'effectuer cette mesure pour plusieurs positions de la ligne à retard ce qui permet d'avoir accès à la dynamique de relaxation vers l'équilibre de l'absorption transitoire à une énergie donnée.

Estimation de la réponse instrumentale

Deux facteurs influencent potentiellement la résolution temporelle du dispositif : le pas minimum de la ligne à retard et la durée des impulsions. L'influence de la première est facile à estimer : pour une modification de la longueur du trajet de la sonde de $0,2 \mu\text{m}$

(environ le pas minimum), la durée du trajet est modifiée de moins d'une femtoseconde. Cette durée est très inférieure à la durée des impulsions. Intéressons nous maintenant à l'influence de la durée des impulsions sur la résolution. Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, l'évolution temporelle de la réponse d'un système $s(t)$ à une excitation $e(t)$ s'écrit :

$$s(t) = \int e(t')R(t-t') dt' \quad (3.14)$$

où $R(t)$ est la fonction de réponse impulsionnelle du système, la causalité étant respectée en prenant $R(t)$ proportionnelle à une fonction de Heaviside. La fonction $e(t)$ est appelée réponse instrumentale temporelle du dispositif et représente la manière dont est excité le système. La réponse instrumentale détermine la résolution temporelle d'un dispositif de mesure. Remarquons que si le temps de réponse du système est très petit devant le temps caractéristique de la réponse instrumentale ($R(t) \propto \delta(t)$), alors la réponse du système est proportionnelle à l'excitation : $s(t) \propto e(t)$. Dans le cas d'un dispositif pompe-sonde caractérisé par le profil temporel des impulsions pompe et sonde $I_p(t)$ et $I_s(t)$, la réponse instrumentale est la corrélation croisée entre ces profils :

$$e(t) = \int I_p(t')I_s(t+t') dt' \quad (3.15)$$

La durée caractéristique de $e(t)$ est supérieure à celles des impulsions $I_p(t)$ et $I_s(t)$. Par exemple, dans le cas d'impulsions de profil temporel gaussien $I(t) \propto \exp(-t^2/2w^2)$, la réponse instrumentale est aussi une gaussienne, de durée caractéristique $w_e = \sqrt{w_p^2 + w_s^2}$.

Pour estimer la réponse instrumentale du dispositif pompe-sonde, la méthode utilisée dans le cadre de cette thèse repose sur l'étude d'un phénomène physique suffisamment rapide pour être considéré comme instantané à l'échelle de temps de l'impulsion : l'émission Raman stimulée des molécules d'eau. La figure 3.14 propose une représentation schématique du processus. Un photon pompe d'énergie $\hbar\omega_p$ excite la molécule depuis l'état fondamental vers un niveau virtuel à partir duquel la molécule retourne vers un des états vibro-électroniques d'énergie E_{vib} au dessus de l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_s$ telle que $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p - E_{\text{vib}}$. Tous les niveaux vibro-électronique participent *a priori* à ce processus et les photons produits sont émis dans toutes les directions (diffusion Raman). Mais l'injection de photons d'énergie $\hbar\omega_s$ permet de stimuler la production de photons de même énergie (ce qui sélectionne le niveau qui contribue) et de même vecteur d'onde (ce qui sélectionne la direction d'émission). Expérimentalement, quand on pompe un milieu transparent à une énergie $\hbar\omega_p$ non-résonante et qu'on le sonde à une énergie $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p - E_{\text{vib}}$, la variation d'intensité du faisceau sonde est dominée par l'émission Raman stimulée [129]. De plus, à l'échelle de la durée d'une impulsion femtoseconde, ce phénomène peut être considéré comme instantané car non résonnant, la mesure d'intensité transmise en fonction du retard pompe-sonde donne donc accès à la corrélation croisée des impulsions pompe et sonde.

Dans le cadre de cette thèse, les mesures de corrélation croisée ont été effectuées sur de l'eau déionisée contenue dans une cuve de 1 mm de profondeur. L'eau liquide est connue pour présenter une résonance Raman autour d'une énergie $E_{\text{vib}}=427$ meV (3440 cm^{-1}) [130] correspondant principalement au mode d'élongation asymétrique des liaisons O-H. Dans l'eau liquide, les liaisons hydrogène entre molécules sont responsables

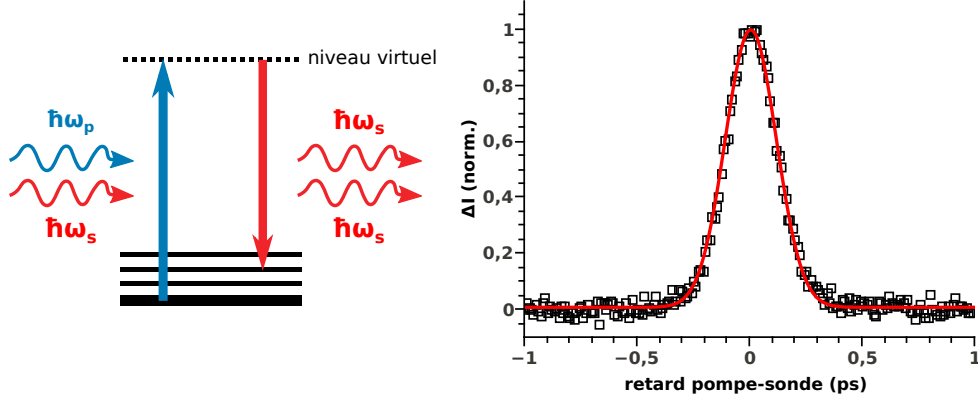


FIGURE 3.14 – Schéma de principe de l'émission Raman stimulée. Mesure de l'intensité transmise en fonction du retard pompe-sonde pour $\hbar\omega_p=2,480$ eV et $\hbar\omega_s=2,053$ eV (carrés noirs), ajustement par une gaussienne (ligne rouge).

d'un élargissement de la résonance de l'ordre de 20 meV. La figure 3.14 présente un exemple de mesure d'intensité de sonde transmise à travers une cuve d'eau pour des énergie de pompe $\hbar\omega_p=2,480$ eV et $\hbar\omega_s=2,053\pm 0,003$ eV. La variation d'intensité transmise est positive lorsque la pompe est présente dans l'échantillon et permet l'émission de photons renforçant l'intensité du faisceau sonde. Le profil temporel est bien ajusté par une gaussienne $I(t) = \exp(-\frac{(t-t_0)^2}{2w^2})$. On obtient la durée caractéristique $w = 113 \pm 7$ fs, soit une durée à mi-hauteur de 266 ± 16 fs. Cette méthode nous donne ainsi la réponse temporelle du dispositif expérimental pour les couples d'énergie de pompe et sonde $(\hbar\omega_p, \hbar\omega_p - E_{\text{vib}})$. Pour une énergie de pompe fixée, on obtient la même dynamique pour des énergies de sonde variant de quelques meV au voisinage de la résonance. Si le désaccord avec l'énergie de résonance devient plus grand, le processus est moins efficace et la réponse électronique de la molécule n'est alors plus masquée [129]. Sa dynamique étant plus complexe, il est délicat d'extraire la réponse instrumentale du dispositif. Pour un couple donné d'énergies $(\hbar\omega_p, \hbar\omega_p - E_{\text{vib}})$, les valeurs de w mesurées vont de 100 à 113 fs, dépendant légèrement du réglage de l'OPA (et beaucoup plus du compresseur du RegA). Cette valeur dépend aussi de la largeur spectrale de la sonde. Les impulsions sonde d'énergies différentes n'arrivent pas simultanément à cause de la dispersion. Ce point sera discuté quantitativement section 3.3.1. Il n'a pas été observé de variation significative de w en modifiant l'énergie de pompe $\hbar\omega_p$. Donc même si cette méthode ne donne *a priori* la réponse instrumentale que pour des couples particuliers d'énergie de sonde et pompe, on peut raisonnablement supposer que la réponse instrumentale pour les couples d'énergie $(\hbar\omega_p, \hbar\omega_s \neq \hbar\omega_p - E_{\text{vib}})$ est aussi de durée caractéristique w comprise entre 100 et 120 fs.

3.3 Méthode d'analyse des spectres d'absorption transitoire

Le but de cette section est dans un premier temps présenter l'obtention de spectres d'absorption transitoire à retard pompe-sonde fixé. Puis nous détaillerons différentes méthodes d'analyse permettant d'extraire à partir des mesures expérimentales les grandeurs physiques pertinentes pour relier l'absorption hors-équilibre à un modèle microscopique.

3.3.1 Obtention de spectres d'absorption transitoire

Le dispositif expérimental décrit dans la section précédente permet d'avoir accès à la dynamique de relaxation de la transmission de l'échantillon à une énergie donnée. Un exemple est exposé figure 3.15 où est tracé la variation relative de transmission en fonction du retard pompe-sonde τ . L'échantillon est la solution de NanoIntegris présentée section 3.1.2. Le monochromateur et la pompe sont réglés dans cet exemple en résonance sur la transition S_{11} des nanotubes (6,5) à 1,26 eV. Le flux de photons est estimé à 3.10^{14} photons/cm² par impulsion. On observe que le signal est dans un premier temps négligeable, avant d'atteindre un maximum sur une échelle de temps de l'ordre de 150 fs, puis de décroître plus lentement. Le signal est maximum pour un retard proche de 0, c'est à dire quand les impulsions pompe et sonde arrivent simultanément sur l'échantillon : la perturbation par la pompe y est maximale. Pour des retards τ plus importants, l'impulsion sonde arrive sur un échantillon dont la population électronique est partiellement retournée à l'équilibre, le signal est donc d'amplitude plus faible. Si la sonde arrive avant la pompe, le signal résiduel est dû à la population électronique créée par l'impulsion pompe précédente, 4 μ s plus tôt, ou à des effets thermiques plus lents.

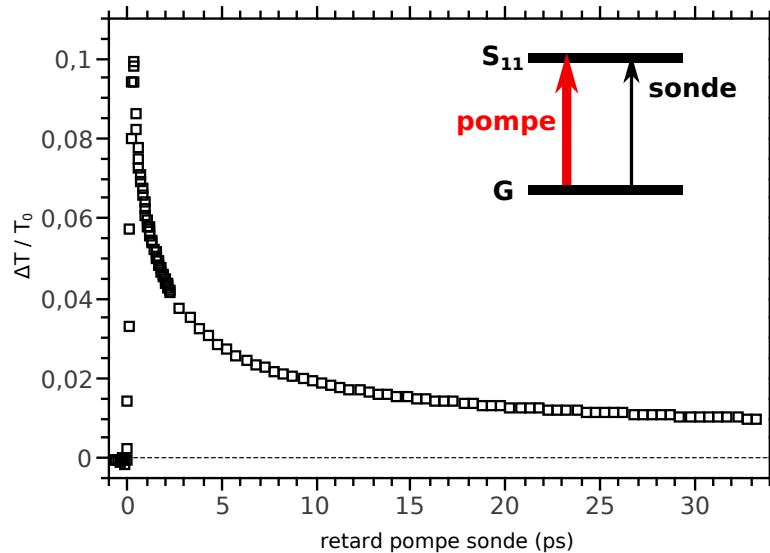


FIGURE 3.15 – Dynamique de relaxation de la transmission pour pompe et sonde en résonance avec S_{11} à 1,26 eV.

Dans ce cas particulier, on remarque que $\Delta T(\tau) > 0$. Ceci est bien en accord avec la description de l'absorption hors-équilibre effectuée section 2.1 : au voisinage de la résonance, la somme des contributions du remplissage d'espace des phases, d'élargissement et de décalage spectral donne en général une diminution de l'absorption. Il suffit alors de répéter la procédure pour différentes énergies de photon sonde pour obtenir une carte présentant la transmission transitoire $\Delta T(\tau, \hbar\omega)/T_0(\hbar\omega)$ en fonction du retard pompe-sonde τ et de l'énergie de photon sonde $\hbar\omega$. Un exemple est présenté figure 3.16 dans le cas d'une pompe en résonance avec S_{11} (1,26 eV) à 3.10^{14} photons/cm² par impulsion, et une sonde de 1,8 à 2,6 eV (comprenant la résonance S_{22}).

Sur la projection de cette carte dans la plan $(\tau, \hbar\omega)$, on observe que la position de la ligne à retard correspondant au signal d'amplitude maximale dépend de l'énergie de sonde. Interprétons cette observation en comparant la dynamique d'établissement du signal pour différentes énergies de photon sonde. La figure 3.17 présente les dynamiques de transmission transitoire pour des énergies de sonde de 2,016 eV, 2,175 eV, 2,296 eV et 2,610 eV. Sur cette figure, les différentes courbes ont été translatées horizontalement pour faciliter leur comparaison. On remarque que l'établissement du signal suit la même dynamique dans tous les cas. La relation 3.14 permet d'ajuster cette dynamique avec une réponse instrumentale de paramètre $w = 110$ fs et d'une réponse impulsionnelle du système multi-exponentielle de temps caractéristique de l'ordre de 400 fs. Ainsi, le temps de montée du signal n'est pas déterminé par un effet intrinsèque aux nanotubes mais par la durée des impulsions. Le dispositif expérimental est donc la cause de l'évolution de la position de la ligne à retard correspondant au signal d'amplitude maximale.

Ce phénomène s'explique par la dispersion de vitesse de groupe dans les éléments matériels traversés par la sonde (lentilles, filtres, cristaux). Pour une position donnée de la ligne à retard, les photons de haute énergie arrivent après ceux de basse énergie, leur retard par rapport à l'impulsion pompe est donc plus important. Ceci est expliqué par le signe positif dans le visible et le proche infrarouge de $d^2n/d\lambda^2$ où n est l'indice de réfraction des milieux traversés. On remarque aussi que ce chirp est de plus en plus prononcé à mesure que l'énergie augmente, du fait de l'augmentation de $d^2n/d\lambda^2$ pour des longueurs d'onde décroissantes. L'ordre de grandeur de ce chirp est d'environ 1 fs.meV⁻¹ dans le domaine de l'infrarouge et de 2 à 3 fs.meV⁻¹ dans le visible. Pour un retard pompe-sonde supérieur à quelques picosecondes, la dynamique est suffisamment lente pour pouvoir négliger le chirp et obtenir un spectre de transmission transitoire en effectuant simplement une coupe de la projection à retard fixé. Par contre, le chirp n'est plus négligeable pour des coupes pour des retards plus faibles car les dynamiques ont lieu sur des échelles de temps plus courtes juste après l'excitation.

Une méthode possible pour compenser le chirp est d'effectuer des mesures de dynamique pompe-sonde sur un échantillon présentant une relaxation très rapide devant la durée des impulsions. Ceci donne une calibration du retard pompe-sonde en fonction de la fréquence de sonde. Le processus d'émission Raman stimulé évoqué section 3.2.3 présente le défaut de ne donner une estimation que pour des énergies de pompe et sonde séparées de E_{vib} . Mais si la sonde est désaccordée par rapport à la résonance Raman, Kovalenko *et al.* ont observé dans l'acétonitrile qu'une réponse électronique des molécules était tout de même observée [129]. Ils ont montré que pour une durée d'impulsion de 50 fs, le chirp pouvait être compensé avec une précision inférieure à 20 fs

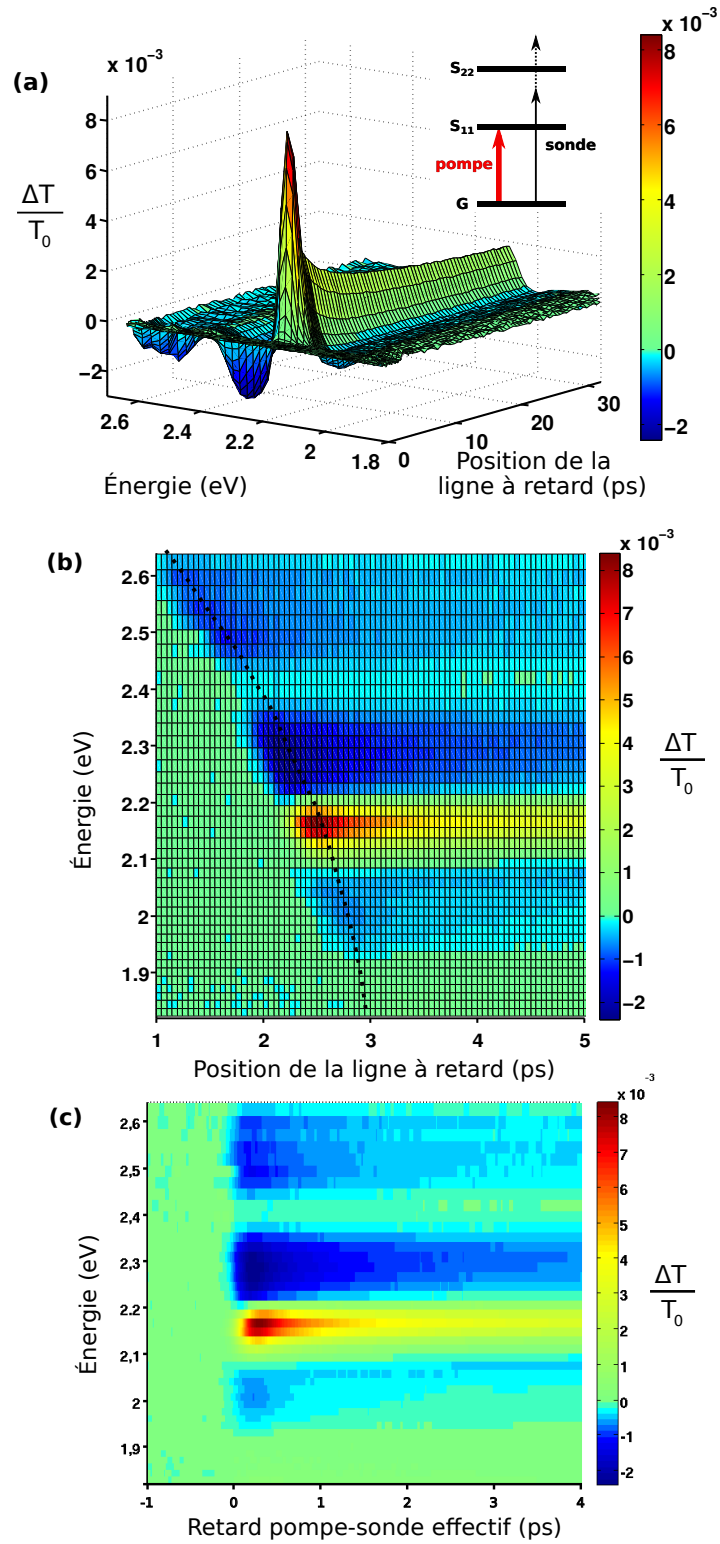


FIGURE 3.16 – (a) Carte de transmission transitoire en fonction de la position de la ligne à retard (convertie en unité de temps via la vitesse de la lumière) et de l'énergie de sonde $\hbar\omega$. (b) Projection partielle de cette carte dans le plan $(\tau, \hbar\omega)$, la ligne pointillée mettant en valeur le chirp de la sonde. (c) Projection de la même carte après correction *a posteriori* du chirp.

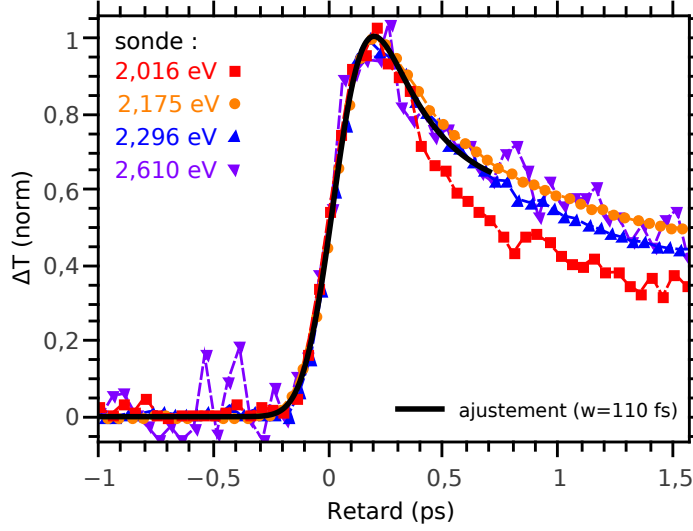


FIGURE 3.17 – Dynamique d'établissement du signal pour une pompe à 1,26 eV et différentes énergies de photon sonde. Ajustement par la relation 3.14 pour une réponse instrumentale de paramètre $w = 110$ fs.

sur un spectre de plusieurs centaines de meV dans le visible. Mais utiliser cette technique pose plusieurs difficultés. L'amplitude du signal est très faible, ce qui est d'autant plus contraignant que l'allure du signal est complexe et dépend fortement des couples d'énergie pompe et sonde utilisés. Une autre limitation de cette calibration *a priori* est qu'elle risque d'être faussée lors des différentes modifications apportées régulièrement à l'expérience (réglage de l'OPA par exemple). De plus la non-linéarité du chirp implique que la seule connaissance d'un chirp linéaire en fs.meV^{-1} est insuffisante.

C'est pourquoi il a été choisi de compenser le chirp à l'aide d'un traitement numérique *a posteriori* inspiré du module complémentaire pour Matlab *Ultrafast Toolbox* créé par Jasper van Thor [131]. Cette méthode est nettement plus rapide car elle ne nécessite pas de calibration *a priori* et sa précision est proche de la technique de Kovalenko *et al.*. Le principe est de repérer numériquement le retard τ_0 correspondant à la pente maximum d'établissement du signal pour chaque énergie de sonde. Cette procédure permet d'estimer le chirp si le temps de montée des signaux pompe-sonde est déterminé par la réponse instrumentale du dispositif, ce qui est le cas dans l'ensemble de nos mesures (voir figure 3.17). Les étapes de la procédure numérique sont pour chaque énergie de sonde :

- Lisser la transmission transitoire des nanotubes $\Delta T(\tau)/T_0$ pour améliorer le repérage de τ_0 pour les dynamiques présentant un rapport signal à bruit médiocre. Ce lissage a été effectué en calculant la corrélation entre $\Delta T(\tau)$ et une gaussienne $\exp(-(t - t_0)^2/2w^2)$. Une valeur de w faible rend sensible au bruit, une valeur élevée rend sensible à la dynamique de relaxation aux temps courts (de temps caractéristique supérieur à quelques centaines de femtosecondes). La valeur $w = 100$ fs est alors un compromis satisfaisant.
- Dérivée la valeur absolue de la fonction obtenue et repérer l'abscisse τ_0 de son

- maximum.
- Décaler de τ_0 l'abscisse de la transmission transitoire.

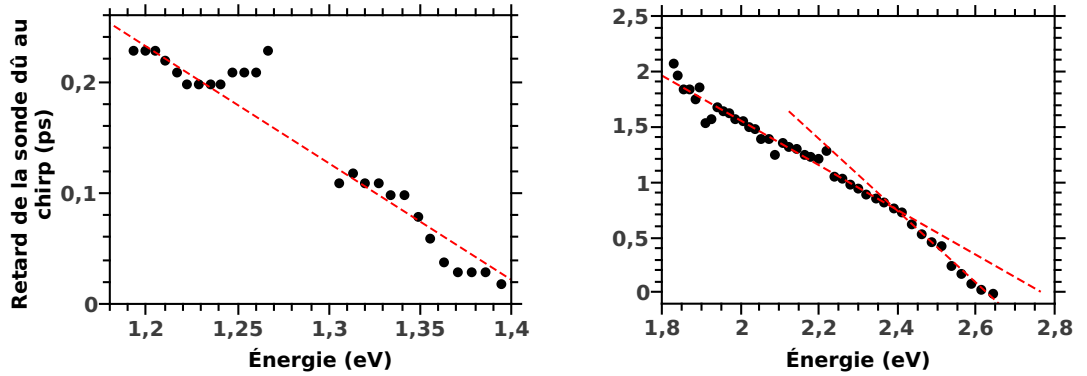


FIGURE 3.18 – Estimation du chirp par un traitement *a posteriori* des mesures dans le proche infrarouge (gauche) et visible (droite) (ronds noirs). Approximation linéaire du chirp (tirets rouges).

Deux exemples d'évolution de $\tau_0(\hbar\omega)$ sont proposés figure 3.18 correspondant au domaines du visible et de l'infrarouge. La valeur nulle du retard a été choisie arbitrairement. La procédure donne des résultats variant fortement au voisinage des changements de signe de $\Delta T/T_0$, par exemple autour de 1,28 (où des points sortent de l'échelle du graphe), 2,1 ou 2,2 eV. Une approximation linéaire du chirp à $-1,1 \text{ fs.meV}^{-1}$ entre 1,2 et 1,4 eV donne un écart avec le résultat de la procédure inférieur à 40 fs. Entre 1,8 et 2,6 eV, une approximation linéaire par morceaux de $-2,0 \text{ fs.meV}^{-1}$ puis $-3,3 \text{ fs.meV}^{-1}$ donne un écart inférieur à 100 fs. Ces erreurs potentielles sont inférieures à la durée de la réponse instrumentale et de l'ordre de grandeur du pas minimum utilisé de 50 fs. Cette procédure numérique suffit donc à estimer convenablement le chirp. Comme le pas minimum du retard pompe-sonde utilisé lors de ces mesures est de 50 fs, une interpolation des dynamiques avec un pas de 10 fs a été effectuée pour une compensation suffisamment fine du chirp. Une comparaison des projections avec ou sans compensation du chirp est présentée figure 3.16 dans le domaine où il est le plus important.

Il est ensuite possible d'effectuer une coupe de cette carte pour un retard fixé τ et d'obtenir ainsi l'évolution de $[\Delta T/T_0](\hbar\omega)|_\tau$ en fonction de l'énergie de sonde $\hbar\omega$. La figure 3.19 présente des spectres de transmission différentielle pour des énergies de sonde au voisinage de la résonance S_{11} à 1,26 eV et de la résonance S_{22} à 2,17 eV, pour une pompe accordée sur S_{11} à $3 \cdot 10^{14} \text{ photons/cm}^2$ par impulsion. Pour des énergies de sonde proches de S_{11} et S_{22} , la transmission transitoire est positive, c'est-à-dire que l'absorption est atténuée. Si le désaccord en énergie devient suffisamment grand, ΔT devient négatif : l'excitation de l'échantillon provoque une absorption induite.

3.3.2 Analyse par ajustement du spectre d'absorption linéaire

Nous avons vu dans la section 2.1 que les principaux effets sur le spectre d'absorption d'une population électronique hors-équilibre pouvaient être décrits en terme de

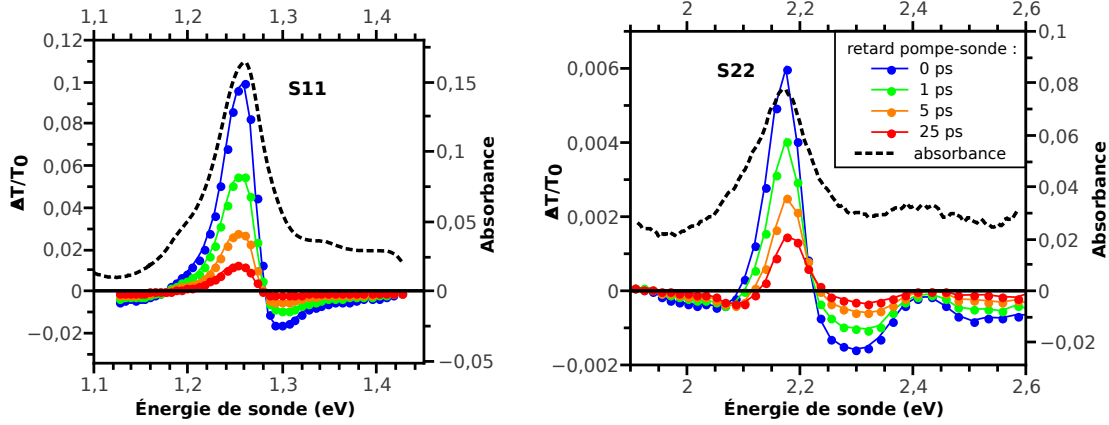


FIGURE 3.19 – Spectres de transmission transitoire pour différents retards pompe-sonde (points colorés) en fonction de l'énergie de sonde. Comparaison avec l'absorbance (tirets). la pompe est accordée sur S_{11} à $3 \cdot 10^{14}$ photons/cm² par impulsion.

réduction de force d'oscillateur, de décalage spectral et d'élargissement des transitions. Ces différentes contributions peuvent avoir des dynamiques différentes si elles ont différentes causes (présence d'excitons dans différentes bandes, présence de charges libres, etc) comme déjà observé dans des puits quantiques [132]. Il est donc délicat d'interpréter directement une dynamique à une énergie de sonde fixé. Il est nécessaire de décorrélérer ces différentes contributions grâce à une analyse des effets spectraux transitoires.

Cette partie présente une première procédure basée sur un ajustement du spectre d'absorption linéaire $\alpha_0(\hbar\omega)$. Elle a notamment déjà été employée à l'analyse de spectres transitoires de nanotubes de carbone par Koyama *et al.* [21]. Elle consiste en :

- un ajustement des résonances du spectre $\alpha_0(\hbar\omega)$ par une fonction, par exemple une somme de gaussiennes ou lorentziennes $\alpha_{\text{modèle}}(A_0, E_0, \Gamma_0)$ dont on déduit les caractéristiques à l'équilibre : aire A_0 , position moyenne E_0 , largeur Γ_0 . Les courbes gaussiennes et lorentziennes se distinguent notamment par la longueur de leur traîne. Ainsi, dans le cas où le spectre d'absorption présente un fond notable et/ou différents pics superposés, il est délicat de distinguer si l'allure des transitions est gaussienne ou lorentzienne.
- puis un ajustement du SAT $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ par la différence entre $\alpha_{\text{modèle}}(A_0 + \Delta A, E_0 + \Delta E, \Gamma_0 + \Delta\Gamma)$ et $\alpha_{\text{modèle}}(A_0, E_0, \Gamma_0)$. On obtient alors du résultat de l'ajustement les variations de la force d'oscillateur $\Delta f/f_0 = \Delta A/A_0$, de la position ΔE et de la largeur des résonances $\Delta\Gamma$.

Mais l'ajustement de $\alpha_0(\hbar\omega)$ pose plusieurs problèmes. La figure 3.20a présente un spectre d'absorbance de la raie S_{11} . Un ajustement de cette résonance par un unique pic n'est clairement pas satisfaisant, aussi bien par une gaussienne qu'une lorentzienne. Premièrement, plusieurs pics secondaires attribuables à des chiralités minoritaires sont présents au voisinage de la résonance des nanotubes (6,5). Deuxièmement, on observe

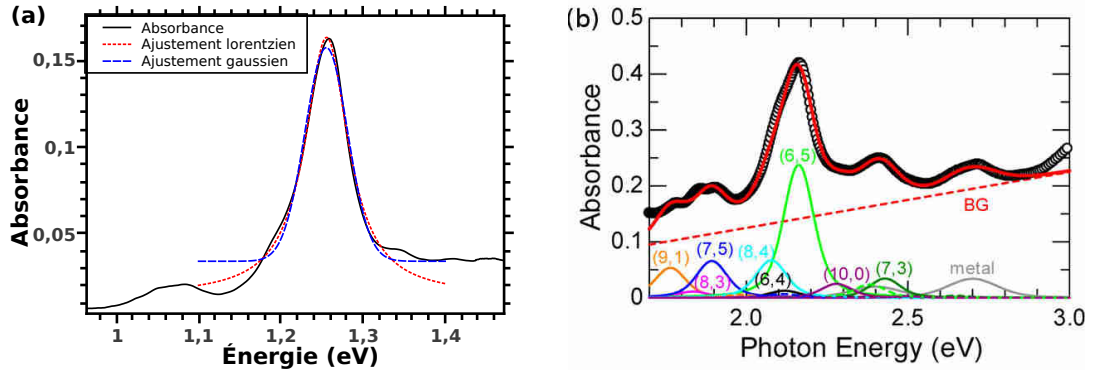


FIGURE 3.20 – (a) Ajustement de la raie S_{11} de notre échantillon (noir) par un unique pic lorentzien (pointillés rouge) ou gaussien (tirets bleus). (b) Ajustement (ligne rouge) d'un spectre d'absorbance (cercles noirs) par de multiples pics et un fond d'absorption (noté BG pour *background*), tiré de [21].

la présence d'un fond d'absorption asymétrique d'amplitude plus importante à haute énergie qu'à basse énergie. Une manière de résoudre ces difficultés est d'utiliser une fonction d'ajustement constituée de plusieurs pics ainsi qu'un fond d'absorption. C'est l'approche utilisée par Koyama *et al.* pour analyser des SAT dans le domaine du visible, contenant les résonances S_{22} [21]. Les auteurs ont utilisé 9 pics pour modéliser la présence de plusieurs chiralités ainsi qu'un fond linéairement croissant pour ajuster le spectre d'absorption, voir figure 3.20b. Cette approche pose aussi plusieurs difficultés.

Le choix de l'allure du fond influence considérablement les amplitudes des différents pics. De plus, les amplitudes relatives des différentes chiralités invoquées semblent peu compatibles avec leurs contributions relatives au spectre d'absorption au voisinage de S_{11} (voir [21]). Enfin, il faut aussi choisir comment appliquer les déformations Δf , ΔE et $\Delta \Gamma$ à chacun de ces pics. L'excitation par la pompe excite en effet *a priori* différemment chaque chiralité. Présentons par exemple le choix de Koyama *et al.* dans le cas d'une excitation à 1,26 eV (S_{11} des nanotubes (6,5)), les auteurs distinguent trois cas : excitation en résonance, excitation hors-résonance (transition à plus basse énergie que l'excitation) et absence d'excitation (transition à plus haute énergie que l'excitation). Pour des nanotubes excités en résonance, les mêmes déformations Δf , ΔE et $\Delta \Gamma$ ont été appliquées. Dans le cas de nanotubes excités hors-résonance, les auteurs ont fixé les déformations à $\Delta f/2$, $\Delta E/2$ et $\Delta \Gamma/2$. Ce choix raisonnable peut mener à des résultats qualitativement pertinents mais est source d'incertitudes. Pour ces différentes raisons, utiliser de nombreux pics permet de reproduire plus fidèlement les spectres expérimentaux mais l'encombrement spectral du spectre d'absorption limite la précision de l'analyse quantitative.

3.3.3 Analyse par déformation du spectre d'absorption linéaire

Dans cette section nous allons présenter une autre méthode d'analyse de SAT, plus générale car ne nécessitant pas l'ajustement du spectre d'absorption à l'équilibre et peut donc être appliquée à des profils d'absorption quelconques. Le principe est là aussi de

simuler un spectre d'absorption hors-équilibre à partir du spectre d'absorption linéaire. Comme dans la méthode précédente, il faut alors décider de la manière d'appliquer au spectre les déformations Δf , ΔE et $\Delta \Gamma$. Dans le cas d'une solution de nanotubes enrichie en espèce (6,5), le plus simple est d'appliquer la variation de force d'oscillateur et le décalage spectral de manière uniforme à l'ensemble du spectre. La modélisation ne sera donc valable qu'au voisinage des résonances où l'absorption intrinsèque aux nanotubes domine l'absorption extrinsèque. L'élargissement du spectre ne peut pas être simulé de manière aussi simple. Une manière de procéder est de calculer le produit de convolution entre le spectre d'absorption $\alpha_0(\hbar\omega)$ d'une part et une fonction gaussienne normalisée $g(\hbar\omega)$ de largeur Γ_{conv} d'autre part :

$$\alpha_{\text{modèle}}(\hbar\omega) = (\alpha_0 * g)(\hbar\omega) \quad (3.16)$$

$$\text{avec } g(\hbar\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Gamma_{\text{conv}}} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega)^2}{2\Gamma_{\text{conv}}^2}\right) \quad (3.17)$$

Dans le but de pouvoir ajuster finement le décalage et l'élargissement, une interpolation du spectre d'absorption est effectuée avant la procédure. La figure 3.21 présente l'ajustement de $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ par cette fonction modèle au voisinage de S_{11} dans le cas d'une pompe résonante avec S_{11} (1,26 eV) de flux $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻² pour des retards de 0,25 et 31,8 ps.

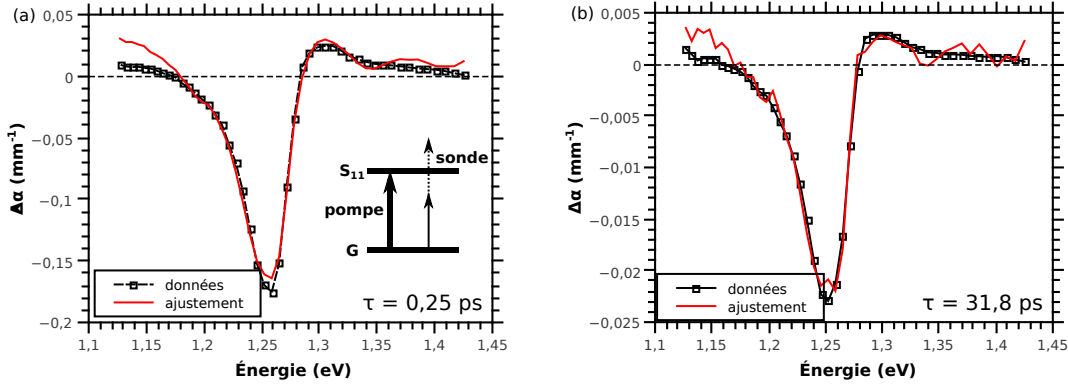


FIGURE 3.21 – Spectres d'absorption transitoire (carrés noirs) ajustés par déformation du spectre complet (ligne rouge) pour une pompe résonante avec S_{11} de flux $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻² pour des retards de 0,25 (a) et 31,8 ps (b).

Malgré la simplicité de la démarche, l'ajustement reproduit bien l'allure du pic principal de $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ pour les deux spectres présentés figure 3.21, notamment la pente plus raide à haute énergie qu'à basse énergie. L'ajustement est moins satisfaisant loin de la résonance. Ce résultat était prévisible car appliquer les mêmes valeurs de Δf , ΔE et $\Delta \Gamma$ à la transition S_{11} qu'au spectre hors-résonance surestime la contribution non-résonante à $\Delta\alpha$.

Cette méthode d'analyse permet d'estimer l'importance des différentes contributions. La figure 3.22 met en exergue la nécessité de la prise en compte d'un décalage spectral ΔE dans l'analyse des SAT. Sans cet ingrédient, l'ajustement échoue à décrire la forte asymétrie du pic principal du SAT, ainsi que l'abscisse de son extremum.

Contrairement au décalage spectral, la valeur de l'élargissement de la transition S_{11} est peu contrainte par l'ajustement. Cela s'explique par le fait que le SAT présente de la photo-absorption à proximité immédiate de la résonance à plus haute énergie mais pas à plus basse énergie. La présence de nanotubes (7,5) permet d'expliquer en partie cette absence de PA. En effet, cette chiralité minoritaire est présente dans nos échantillons d'après les cartes de PLE figure 3.3. La transition S_{11} de cette chiralité est située vers 1,2 eV. Ainsi, un photo-blanchiment à cette énergie dû à la réduction de force d'oscillateur et l'élargissement de cette transition peut masquer la photoabsorption associée aux nanotubes (6,5).

Le tableau 3.1 présente les résultats des ajustements des deux SAT présentés figure 3.21. Les incertitudes ont été estimées en variant manuellement les différentes grandeurs et en jugeant la qualité de l'ajustement.

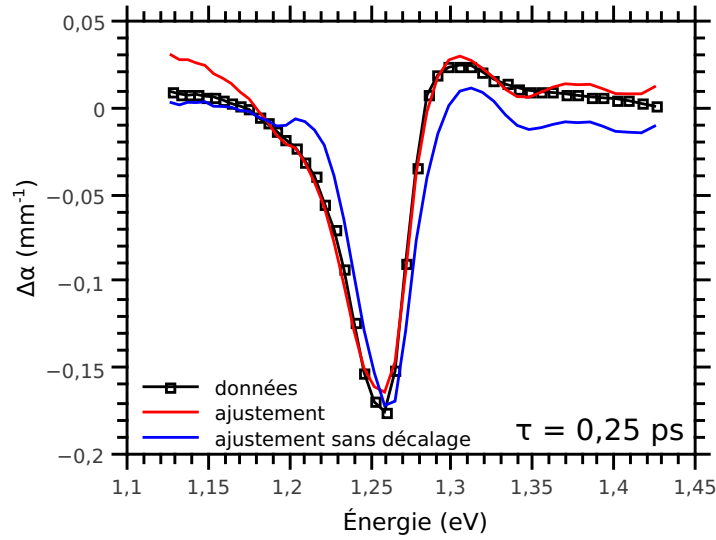


FIGURE 3.22 – Spectre d'absorption transitoire (carrés noirs) ajusté par déformation du spectre complet (ligne rouge) pour une pompe résonante avec S_{11} de flux $3,2 \cdot 10^{14} \text{ photons.cm}^{-2}$ pour un retard de 0,25 ps. Comparaison avec un ajustement ne prenant pas en compte de décalage spectral (ligne bleue).

	$\Delta f/f_0$	ΔE (meV)	Γ_{conv} (meV)
$\tau = 0,25 \text{ ps}$	$-0,44 \pm 0,06$	$4,6 \pm 0,2$	5 ± 2
$\tau = 31,8 \text{ ps}$	$-0,06 \pm 0,008$	$0,4 \pm 0,02$	1 ± 1

TABLE 3.1 – Résultats d'ajustement au voisinage de S_{11} des spectres d'absorption transitoire présentés figure 3.21. La pompe est résonante avec S_{11} , de flux $3,2 \cdot 10^{14} \text{ photons.cm}^{-2}$.

Pour juger de la pertinence des valeurs données par les ajustements, la figure 3.23 compare le spectre d'absorption à l'équilibre α_0 et les spectres hors équilibre $\alpha(\tau) = \alpha_0 + \Delta\alpha(\tau)$ pour les retards de 0,25 et 31,8 ps. Les valeurs de $\Delta f/f_0$ de $-0,44$ et $-0,06$

données par l'ajustement semblent compatibles avec une observation des spectres transitoires : à 0,25 ps, l'amplitude de la résonance est environ réduite de moitié, tandis qu'elle est réduite de moins de 10% à 31,8 ps. D'après la figure, l'énergie du maximum d'absorption est décalée d'environ 10 meV pour le spectre à 31,8 ps. La valeur fournie par l'ajustement, de l'ordre de 5 meV, est mise en valeur par un rectangle rouge. L'ajustement donne donc le bon ordre de grandeur de décalage mais sous-estime sa valeur.

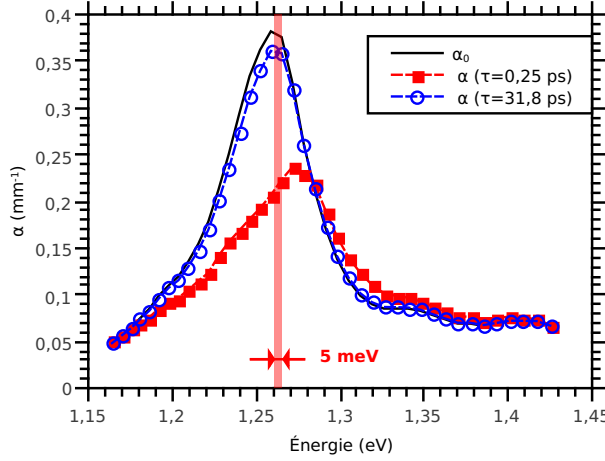


FIGURE 3.23 – Comparaison du spectre d'absorption à l'équilibre (noir) et des spectres d'absorption hors équilibre à des retards de 0,25 ps (carrés rouges) et 31,8 ps (cercles bleus) pour une pompe à 1,26 eV de $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻².

Étude de l'application au cas de la transition S_{22}

La démarche présentée dans cette section est pertinente pour obtenir l'ordre de grandeur des altérations du spectre d'absorption hors-équilibre : Δf , ΔE et $\Delta \Gamma$ et permet de justifier l'analyse des spectres transitoires en termes de réduction de force d'oscillateur, de décalage et d'élargissement. Mais cette approche n'est pas applicable à l'ensemble des données à notre disposition. Remarquons en effet sur la figure 3.21b que l'ajustement des données est bruité. Ce bruit provient du bruit de mesure du spectre d'absorption à l'équilibre $\alpha_0(\hbar\omega)$ à partir duquel est construit l'ajustement. En pratique, l'ajustement des SAT n'est possible que si la variation d'absorption $\Delta\alpha$ est suffisamment grande devant ce bruit. Pour le spectre présenté figure 3.21b, on voit qu'on se rapproche de cette limite. Ainsi, pour des puissances de pompe plus faible, ou des retards plus longs, cette méthode n'est pas adaptée. Ce problème est encore plus marqué en ce qui concerne l'étude des SAT au voisinage des transitions S_{22} car le signal transitoire y est plus faible. La figure 3.24a présente le résultat d'ajustement d'un tel SAT en utilisant la même procédure. La pompe est accordée sur S_{11} , le flux est de $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻². Dans ce cas, le bruit ne permet pas un ajustement satisfaisant.

Un moyen de contourner ce problème est d'utiliser la procédure suivante :

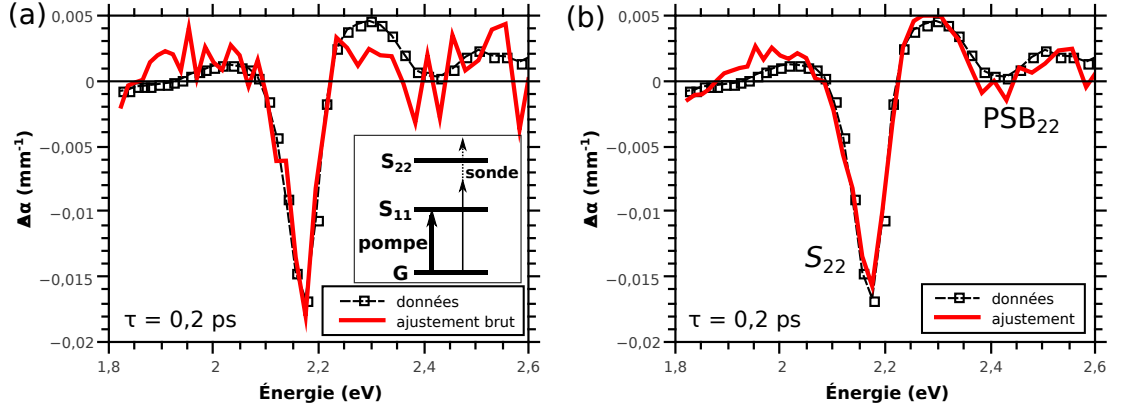


FIGURE 3.24 – Spectre d'absorption transitoire (carrés noirs) ajusté par déformation du spectre complet (ligne rouge) pour une pompe résonante avec S_{11} de flux $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm $^{-2}$ photons pour un retards de 0,2 ps. L'ajustement est effectué directement (a) ou en effectuant la procédure décrite dans le texte pour $N = 4$ (b).

- multiplier l'ensemble de la carte $\Delta\alpha(\hbar\omega, \tau)$ par un facteur $N > 1$ de manière à obtenir $N\Delta\alpha$ supérieur au bruit sur α_0 ,
- effectuer l'ajustement des SAT associés à $N\Delta\alpha$. Le rapport signal à bruit de cet ajustement est alors meilleur que dans l'ajustement des SAT associés à $\Delta\alpha$,
- diviser les résultats de l'ajustement de $N\Delta\alpha$ (Δf , ΔE et $\Delta\Gamma$) par le facteur N pour obtenir les grandeurs souhaitées.

Cette procédure n'est valable que si $\Delta\alpha$ et $N\Delta\alpha$ peuvent être assimilés au développement limité au premier ordre en leurs paramètres Δf , ΔE et $\Delta\Gamma$. Ces derniers, ainsi que le facteur N doivent donc être suffisamment petits. Les limites de validité de cette procédure imposent qu'en pratique, pour des variations d'absorption de l'ordre de ceux de la figure 3.24a, N ne doit pas dépasser quelques unités.

La figure 3.24b présente le même SAT expérimental ajusté cette fois par la procédure précédente avec $N = 4$. Le rapport signal à bruit de l'ajustement est en effet réduit d'environ un facteur 4. Remarquons que l'ajustement reproduit cette fois fidèlement le SAT, notamment les contributions de S_{22} et PSB_{22} . Notons qu'un ajustement satisfaisant de ces deux contributions par une déformation globale du spectre signifie que les deux transitions S_{22} et PSB_{22} présentent les mêmes variations Δf , ΔE et $\Delta\Gamma$. Remarquons que la qualité de l'ajustement au voisinage de la résonance des nanotubes (6,5) est similaire dans notre cas à celle de l'ajustement de SAT de nanotubes dans la littérature (voir Koyama *et al.* [21]) malgré la simplicité de la procédure utilisée.

Les résultats de l'ajustement (après la division par le facteur N), sont présentés tableau 3.2. Contrairement au cas de S_{11} , une réduction de force d'oscillateur n'est pas nécessaire pour l'ajustement de S_{22} , au contraire du décalage spectral et de l'élargissement.

Les différents ajustements présentés dans cette partie permettent de confirmer la pertinence de l'analyse des SAT en termes de réduction de force d'oscillateur, décalage spectral et élargissement. Malgré la simplicité de la description des SAT par application globale à l'ensemble du spectre des déformations Δf , ΔE et $\Delta\Gamma$, les ajustements pré-

	$\Delta f/f_0$	ΔE (meV)	Γ_{conv} (meV)
$\tau = 0,2$ ps	$0 \pm 0,02$	6 ± 1	$3,2 \pm 0,5$

TABLE 3.2 – Résultats d'ajustement au voisinage de S_{22} du spectre d'absorption transitoire présenté figure 3.24. La pompe est résonante avec S_{11} , de flux $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻² photons.

sentés sont de qualité similaire à ceux d'autres travaux mettant en jeu un ajustement du spectre d'absorption par une fonction complexe [21]. De plus, la procédure d'analyse développée dans cette partie a une portée plus générale car elle peut être appliquée à un spectre d'absorption non ajustable par des fonctions analytiques simples.

3.3.4 Analyse par intégration spectrale : méthode des moments

Dans cette section, nous allons présenter une dernière méthode d'analyse des SAT basée sur l'intégration de spectres d'absorption. Cette nouvelle méthode présente l'avantage d'être utilisable dans le cas d'un profil d'absorption quelconque, comme la méthode d'ajustement par déformation globale. Mais elle présentera l'avantage de ne pas faire intervenir d'interpolation, de convolution ni d'ajustement (et donc d'être moins gourmande en temps de calcul), tout en menant à des résultats quantitativement satisfaisants.

Pour étudier la dynamique de relaxation d'une population transitoire dans des puits quantiques, Hunsch *et al.* ont proposé de directement intégrer les spectres transitoires [133]. Explicitons pour un retard pompe-sonde fixé l'intégration de spectres d'absorption transitoire dans un cas modèle où l'absorption linéaire en fonction de l'énergie E peut s'écrire $\alpha_0(E) = \frac{A_0}{\Gamma_0 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\Gamma_0^2}\right)$ où A_0 représente l'aire sous la courbe d'absorption $A_0 = \int \alpha_0(E) dE$. Cette grandeur est proportionnelle à la force d'oscillateur de la transition f_0 . E_0 est l'énergie moyenne de la transition et Γ_0 représente sa largeur. Supposons que l'absorption hors équilibre à un retard donné peut s'écrire :

$$\alpha(E) = \frac{A_0 + \Delta A}{(\Gamma_0 + \Delta\Gamma)\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - (E_0 + \Delta E))^2}{2(\Gamma_0 + \Delta\Gamma)^2}\right) \quad (3.18)$$

où ΔA , ΔE et $\Delta\Gamma$ représentent respectivement la variation d'aire, le décalage, et l'élargissement. Dans ce cas, le résultat d'une intégration de la variation d'absorption sur l'ensemble du spectre donne :

$$\int \Delta\alpha(E) dE = \int \alpha(E) dE - \int \alpha_0(E) dE = A - A_0 = \Delta A \propto \Delta f \quad (3.19)$$

Plus généralement, si les conséquences d'un décalage ou d'un élargissement sont compris à l'intérieur du domaine d'intégration, le raisonnement précédent est valable pour un profil d'absorption quelconque. Intégrer le spectre d'absorption transitoire pour chaque retard pompe-sonde donne donc un accès direct à la dynamique de relaxation de la force d'oscillateur totale de la transition $\Delta f(\tau)$.

Généralisation aux autres propriétés du spectre d'absorption

Extraire des données les valeurs de décalage et d'élargissement à l'aide de calcul d'intégrales est par contre plus subtil si le profil d'absorption est quelconque. Litvinenko *et al.* ont utilisé la méthode des moments pour caractériser les spectres transitoires de puits quantiques [132, 134]. Dans le cadre de l'étude d'une distribution de probabilité $p(x)$ dépendant d'une variable continue x , le moment d'ordre n est défini comme la valeur moyenne de la grandeur x^n . Les moments d'ordre 0 et 1 correspondent respectivement à la probabilité totale $\int p(x)dx$ et la valeur moyenne $\bar{x} = \int xp(x)dx$. Le moment centré d'ordre 2 donne la variance de la distribution $\sigma^2 = \int (x - \bar{x})^2 p(x)dx$. Dans le cadre de la description d'un spectre d'absorption $\alpha_0(E)$ sur un domaine d'énergie δE , les moments d'ordre 0, 1 et 2 peuvent alors être respectivement assimilés à la force d'oscillateur totale f_0 , l'énergie moyenne d'absorption \bar{E}_0 et au carré de la largeur Γ_0^2 :

$$f_0 = \frac{1}{\delta E} \int_{\delta E} \alpha_0(E) dE \quad (3.20)$$

$$\bar{E}_0 = \frac{1}{\delta E} \frac{1}{f_0} \int_{\delta E} E \cdot \alpha_0(E) dE \quad (3.21)$$

$$\Gamma_0^2 = \frac{1}{\delta E} \frac{1}{f_0} \int_{\delta E} (E - \bar{E}_0)^2 \cdot \alpha_0(E) dE \quad (3.22)$$

Pour évaluer ces grandeurs pour le spectre d'absorption hors équilibre, nous allons utiliser les mesures indépendantes de l'absorbance $A_0(E)$ (voir section 3.1.2) et de transmission transitoire $\Delta T(E, \tau)/T_0(E)$ permettant de déduire $\alpha_0(E)$ et $\Delta\alpha(E, \tau)$. D'après les mesures de PLE (voir section 3.1.3), dans le domaine spectral au voisinage de la résonance S_{22} , il est raisonnable de retrancher au spectre d'absorption linéaire un fond extrinsèque aux nanotubes (6,5) et d'utiliser pour l'absorption la grandeur $A_0^{\text{intrinsèque}}$ définie par la relation 3.2. On en déduit alors la grandeur $\alpha_0^{\text{intrinsèque}}(E) \cdot l$ qui sera utilisée dans la procédure. Comme vu section 3.2.3, $\Delta T(E, \tau)/T_0(E)$ est directement relié à $\Delta\alpha(\tau)l'$, le rapport l/l' a par ailleurs été estimé section 3.2.3. On peut alors exprimer la modification de force d'oscillateur totale ($f(\tau) - f_0$), l'énergie moyenne $\bar{E}(\tau)$ et la largeur $\Gamma(\tau)$ par :

$$f(\tau) - f_0 = \frac{1}{\delta E} \int_{\delta E} \Delta\alpha(E, \tau) dE \quad (3.23)$$

$$\bar{E}(\tau) = \frac{1}{\delta E} \frac{1}{f(\tau)} \int_{\delta E} E \cdot (\alpha_0(E) + \Delta\alpha(E, \tau)) dE \quad (3.24)$$

$$\Gamma^2(\tau) = \frac{1}{\delta E} \frac{1}{f(\tau)} \int_{\delta E} (E - \bar{E}(\tau))^2 \cdot (\alpha_0(E) + \Delta\alpha(E, \tau)) dE \quad (3.25)$$

Cette procédure numérique donne alors la dynamique de relaxation de la variation de force d'oscillateur, du décalage spectral et de l'élargissement de la résonance. Pour terminer, notons que le choix du domaine d'intégration et la présence d'un fond d'absorption peut conduire à des erreurs sur les résultats de la procédure numérique. D'une part, un domaine d'intégration trop étroit manque une partie des signatures spectrales des déformations de raies, conduisant à une sous-estimation du décalage et de l'élargissement. D'autre part, la présence d'un fond d'absorption extrinsèque aux nanotubes mène à une surestimation de la force d'oscillateur intégrée f , cette erreur se propageant

ensuite au calcul des autres composantes en sous-estimant \bar{E} et Γ . Restreindre le domaine d'intégration permet de limiter ce phénomène. Dans le cas de l'application de cette procédure à l'analyse des spectres de solutions micellaires de nanotubes, l'étude de l'influence des bornes d'intégration et du fond d'absorption montre que les valeurs de f , E et Γ sont entachées d'une incertitude de l'ordre de 20%. En ce qui concerne l'allure des dynamiques, celle de f est bien déterminée car l'intégrale ne porte que sur la mesure de $\Delta\alpha$. En revanche, le calcul de la dynamique des moments d'ordre supérieur sont moins fiables car d'une part, ils font intervenir la somme de deux paramètres mesurés de manière différente ($\alpha_0(E) + \Delta\alpha(E, \tau)$), et d'autre part, l'ordre n fait intervenir le calcul de l'ordre $(n - 1)$ ce qui conduit à une accumulation des erreurs.

Pertinence des résultats de la procédure

Vérifions sur un exemple la pertinence des valeurs fournies par la méthode des moments. La figure 3.25 compare le spectre d'absorption à l'équilibre $\alpha_0(\hbar\omega)$ au spectre d'absorption hors-équilibre $\alpha(\hbar\omega)$ pour une pompe sur S_{11} à $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻² pour un retard de 0,25 ps. Sur la figure sont placées les valeurs d'énergie moyenne fournies par l'intégration spectrale $E_0 = 1,259$ eV et $E(\tau) = 1,270$ eV. Ces valeurs sont bien compatibles avec l'allure des spectres d'absorption. Elles sont donc un bon indicateur de la position moyenne d'une raie d'absorption. Les largeurs typiques $\Gamma_0 = 36$ meV et $\Gamma(\tau) = 41$ meV données par l'intégration sont aussi indiquées. Rappelons que cette largeur typique est définie comme l'écart-type par rapport à la position moyenne (c'est-à-dire la racine carrée de la variance). Cet écart-type est généralement de l'ordre de la moitié de la largeur à mi-hauteur dans le cas de distributions suffisamment concentrées autour de leur valeur moyenne (ce facteur est par exemple d'environ 0,42 dans le cas d'une distribution gaussienne). Les valeurs de largeur typique représentées figure 3.25 sont bien compatibles avec cette interprétation.

Bilan des méthodes d'analyse des spectres transitoires

Dans le cas d'un spectre d'absorption quelconque, la méthode des moments permet d'estimer ses perturbations hors-équilibre (force d'oscillateur, décalage, élargissement) de manière satisfaisante. De plus, sa mise en œuvre est particulièrement simple dans la mesure où cette procédure n'est basée que sur des intégrales (donc des sommes pour des fonctions discrètes) et ne nécessite aucun ajustement. Finalement, elle mène à des résultats quantitativement satisfaisants et n'est donc pas moins efficace que les autres méthodes présentées (par ajustement du spectre linéaire ou par déformation globale). L'analyse des spectres d'absorption transitoire au cœur du chapitre 4 sera donc effectuée par la méthode des moments.

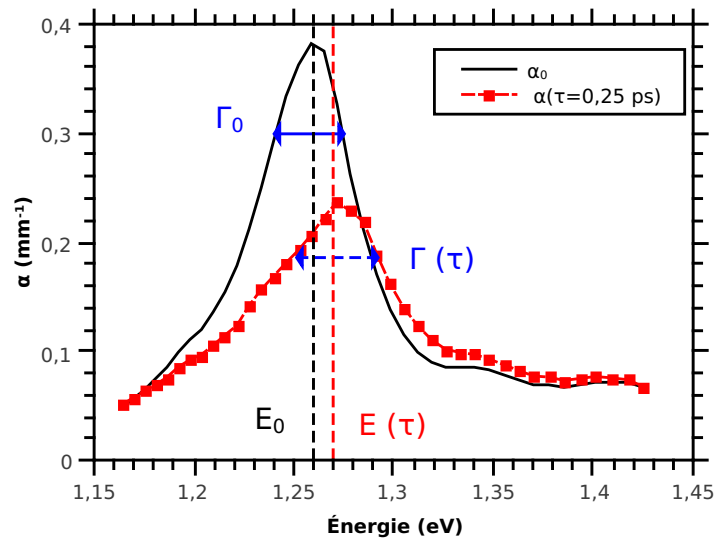


FIGURE 3.25 – Comparaison du spectre d'absorption à l'équilibre (noir) et du spectre d'absorption hors équilibre à un retard de 0,25 ps (carrés rouges) pour une pompe à 1,26 eV de $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻². Les valeurs d'énergie moyenne et de largeur sont obtenues par intégration spectrale.

4

Interactions entre excitons dans les nanotubes

Sommaire

4.1	Présentation des spectres d'absorption transitoire	93
4.1.1	Interprétation de l'absorption transitoire	93
4.1.2	Séparation des différentes contributions	98
4.1.3	Relaxation vers S_{11} de la population excitonique	100
4.2	Dynamique de relaxation des excitons S_{11}	105
4.2.1	Absorption transitoire à résonance	105
4.2.2	Absorption transitoire hors-résonance	105
4.2.3	Interprétation de la dynamique	111
4.3	Saturation de l'absorption	116
4.3.1	Étude du coefficient d'absorption à énergie fixée	117
4.3.2	Saturation de la force d'oscillateur	123
4.3.3	Rôle de l'annihilation exciton-exciton	126
4.4	Interactions intrasousbandes	129
4.4.1	Contexte	130
4.4.2	Limite aux faibles densités	131
4.4.3	Comparaison avec la modélisation	134
4.5	Interactions intersousbandes	137
4.5.1	Contexte	138
4.5.2	Comparaison des effets intra et intersousbandes	140
4.5.3	Discussion	143

Introduction

Les interactions coulombiennes exaltées dans les nanotubes de carbone conduisent à des effets N corps façonnant leurs propriétés optiques. La nature excitonique des transitions a notamment été mise en évidence en 2005 par une expérience de photoluminescence à deux photons [10] confirmant des travaux théoriques antérieurs [70, 135]. En ce qui concerne les propriétés dynamiques, il est établi que l'annihilation exciton-exciton détermine la relaxation des excitons dans les nanotubes semi-conducteurs individualisés [18], la réduction du temps de vie des porteurs menant alors à un élargissement de

la transition [22]. Ce processus permet aussi d'expliquer la limitation de l'intensité de photoluminescence des nanotubes sous forte intensité d'excitation [136–138].

Dans ce contexte, la résolution spectrale et temporelle de la spectroscopie pompe-sonde procure des approches complémentaires pour l'étude des interactions [14, 15]. L'aspect temporel permet d'étudier la compétition entre les processus de relaxation des porteurs. Sous faible excitation, seuls des processus impliquant une seule particule sont à l'œuvre. Ceux-ci impliquent par exemple le couplage électron-phonon ou l'émission spontanée. Au contraire, une excitation intense conduisant à une forte densité de particules autorise des processus de relaxation à plusieurs particules, tel l'annihilation exciton-exciton. Dans le cas d'une excitation suffisamment intense, les effets à N corps, en particulier dus aux interactions coulombiennes, donnent des signatures spectrales transitoires caractéristiques.

L'interprétation des spectres d'absorption transitoire en termes de signatures des effets à N corps a été communément employée dès les années 80 dans l'étude des semi-conducteurs bidimensionnels d'un point de vue expérimental [103, 134, 139, 140] ou théorique [23, 141]. Mais dans le cas des nanotubes, les mesures d'absorption transitoire ont été pendant longtemps effectuées seulement pour une énergie de sonde fixée, seul un photoblanchiment de la transition étudiée était alors envisagé. Même si des études spectrales récentes se sont portées sur la recherche de nouvelles quasi-particules telles que les biexcitons ou les trions [19, 20, 83], les déformations élémentaires des raies n'étaient généralement pas étudiées de manière systématique. L'élargissement et la réduction de force d'oscillateur d'une transition des nanotubes ont été mis en évidence par spectroscopie de saturation en régime continu sur un échantillon très polydispersé [22]. Mais cette approche ne permet une étude qu'en régime stationnaire ne donnant pas d'information sur la dynamique de relaxation. Plus récemment, l'interprétation des spectres non-linéaires en termes de déformation élémentaire a été envisagée dans le cadre de l'étude de la transition S_{22} [21]. Mais cette étude ne portait que sur une seule transition excitonique et l'échantillon utilisé comprenait de nombreuses espèces de nanotubes menant à un encombrement des spectres empêchant une analyse spectrale avancée.

Dans ce contexte, le but de ce chapitre est d'apporter un éclairage nouveau sur les interactions entre excitons dans les nanotubes de carbone à partir de l'analyse de leur propriétés d'absorption non-linéaire. Deux caractéristiques expérimentales de notre étude permettront une avancée dans la compréhension de ces propriétés optiques. D'une part, notre échantillon contient principalement une seule espèce chirale, son spectre d'absorption présente alors un encombrement spectral limité. D'autre part, la grande accordabilité en fréquence des faisceaux pompe et sonde de notre dispositif permettra de comparer systématiquement les effets de la population électronique hors-équilibre sur l'ensemble du spectre d'absorption des nanotubes.

La première partie de ce chapitre propose une interprétation phénoménologique des spectres d'absorption transitoire (SAT) des nanotubes à l'aide des outils décrits section 2.1. Cette interprétation est pour l'instant peu répandue dans la littérature sur l'étude des nanotubes. La séparation des différentes contributions de ces SAT par la méthode des moments (présentée section 3.3.4) sera ensuite exposée. L'étude de la dynamique de la réduction de force d'oscillateur permettra alors de proposer un schéma complet de la dynamique de relaxation des populations dans les différentes sousbandes.

Dans une deuxième partie, l'étude de la dynamique de relaxation de l'absorption transitoire hors-résonance permettra de conforter notre interprétation des SAT. Nous mettrons aussi en évidence la signature de l'annihilation exciton-exciton et de la dimensionnalité des nanotubes dans la dynamique de relaxation. La troisième partie sera consacrée aux déformations du spectre des transitions excitoniques sous forte intensité d'excitation. Ce phénomène est généralement seulement interprété par un remplissage de bande par des excitons indépendants. Mais nous verrons que l'annihilation exciton-exciton exaltée dans les nanotubes de carbone s'oppose au remplissage compact des nanotubes par les excitons et que d'autres phénomènes à N corps sont nécessaires pour rendre compte de l'ensemble des caractéristiques des spectres transitoires.

Les deux parties suivantes porteront sur la première étude expérimentale quantitative du décalage et de l'élargissement des transitions excitoniques sous l'effet des interactions entre excitons. Une configuration particulièrement intéressante dans le but d'étudier les effets intersousbandes est le cas où l'absorption transitoire d'une transition est étudiée quand une transition de plus basse énergie est excitée. Les observations expérimentales seront interprétées à l'aide des processus décrits chapitre 2.

4.1 Présentation des spectres d'absorption transitoire

Dans cette partie nous commencerons par discuter l'interprétation qualitative des spectres d'absorption transitoire (SAT) des nanotubes qui s'est enrichie au fur et à mesure des progrès dans l'élaboration des échantillons. Nous verrons que les SAT sont interprétables par des effets de réduction de force d'oscillateur, de décalage et d'élargissement des transitions excitoniques. Puis nous présenterons la séparation de ces différentes contributions par la méthode des moments présentée section 3.3.4 qui nous permettra de déterminer la dynamique de relaxation de la population excitonique des différentes sousbandes.

4.1.1 Interprétation de l'absorption transitoire

Dès 2003, il a été montré que les nanotubes de carbone présentaient un photoblanchiment ($\Delta T > 0$, soit $\Delta\alpha < 0$), noté PB, des transitions S_{11} et S_{22} , que l'excitation soit résonante avec S_{11} ou S_{22} (en configuration pompe-sonde dégénérée ou à deux couleurs) [142, 143]. Le blanchiment d'une transition donnée S_{ii} a été interprété comme une réduction de la force d'oscillateur due à la présence d'excitons S_{ii} dans le nanotube. L'existence d'excitons S_{11} paraissait intuitive : pour une excitation résonante, ils sont directement créés lors de l'absorption de photons ; pour une excitation à plus haute énergie, l'exciton énergétique créé peut relaxer vers l'état S_{11} à plus basse énergie. Dans le cas d'une excitation directe de S_{22} , la présence d'excitons S_{22} semble *a priori* justifiée pour la même raison [144].

Mais l'observation d'un blanchiment de S_{22} sous excitation de S_{11} nécessite un nouvel argument. Différentes équipes ont proposé un peuplement de S_{22} produit par annihilation exciton-exciton entre excitons S_{11} : du fait d'une collision entre deux excitons, l'un peut se recombiner tandis que l'autre récupère son énergie et se trouve alors promu dans un état excité (voir section 2.1.3) [145, 146]. Ce processus est similaire à l'effet Auger dans les atomes. Dans ce cadre, l'évolution de la population de S_{22} , notée

n_2 , s'écrit en fonction de celle de S_{11} :

$$\frac{dn_2}{dt}(t) = -k_2 n_2(t) + \frac{A}{2} n_1^2(t) \quad (4.1)$$

où le premier terme du second membre représente la relaxation linéaire (par voie radiative ou non-radiative) et le deuxième terme fait intervenir le coefficient Auger du processus. Dans le cas où la relaxation de l'état S_{22} (déterminée par k_2) est rapide devant l'évolution de $n_1(t)$, la résolution de l'équation 4.1 (par exemple par la méthode de variation de la constante) conduit à une relation entre les populations excitoniques des deux états : $n_2(t) \propto n_1^2(t)$.

Une étude de Zhu *et al.* en 2007 remis en cause cette interprétation [17]. Les auteurs ont notamment remarqué que dans le cas d'une excitation à plus basse énergie que S_{22} (où aucune population n'est donc directement générée sur S_{22}) et pour une puissance d'excitation suffisamment faible, l'absorption transitoire de S_{22} et S_{11} suivaient la même dynamique de relaxation. La relation 4.1 imposée par un peuplement par effet Auger n'est alors pas vérifiée. Nos mesures présentées figure 4.1 confirment cette observation. On remarque que pour une excitation accordée sur S_{11} , les dynamiques de relaxation de l'absorption transitoire normalisée d'une sonde accordée sur les transitions S_{11} et S_{22} sont effectivement identiques. Cette observation invalide l'hypothèse d'un peuplement notable de S_{22} par annihilation Auger d'excitons S_{11} . Ainsi, la population d'excitons S_{22} est négligeable dans cette gamme d'excitation. Une observation supplémentaire de cette équipe a permis de relier le blanchiment transitoire de la transition S_{22} à l'existence d'excitons S_{11} : au delà de quelques picosecondes, l'absorption transitoire des transitions S_{22} et S_{11} suivent la même dynamique en $\Delta T(t) \propto t^{-0,45}$. Ce résultat sera discuté dans la section 4.2.

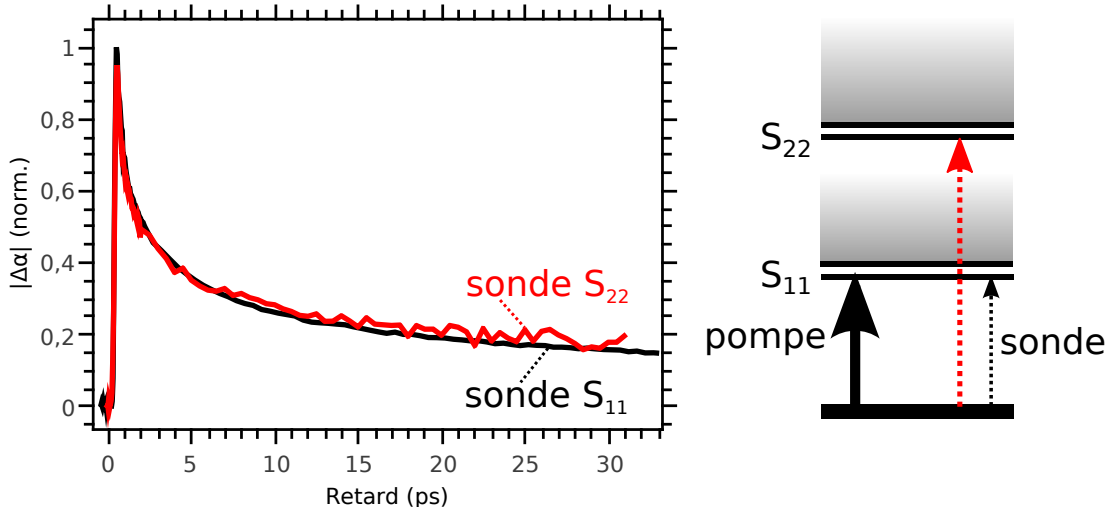


FIGURE 4.1 – Dynamique de relaxation de l'absorption transitoire normalisée à 1,252 eV (S_{11} , ligne noire) et 2,156 eV (S_{22} , ligne rouge) pour une pompe centrée à 1,26 eV (S_{11}) d'intensité $2,0 \cdot 10^{13}$ photons.cm⁻².

Zhu *et al.* ont interprété la similarité des dynamiques par un dépeuplement de l'état fondamental, voir figure 4.2a. Dans un modèle dit « moléculaire » où les quasi-particules

sont conservées et peuvent être promues dans un état excité par absorption de photon, l'état fondamental est commun aux transitions S_{11} et S_{22} . Porter un exciton dans le premier niveau excité (S_{11}) dépeuplerait alors partiellement l'état fondamental. Ainsi la probabilité de porter un exciton du fondamental vers le deuxième niveau excité (S_{22}) par absorption d'un photon sonde est diminuée. Ce qui expliquerait alors un photoblanchiment de cette transition. Or, cette interprétation est contestable dans le cas des transitions des nanotubes. Les états excitoniques S_{11} et S_{22} sont en effet principalement construits à partir d'états d'électrons et de trous de sousbandes distinctes (voir section 1.2.2). Ainsi, le remplissage des sousbandes associées à S_{11} ne modifie pas le remplissage des sousbandes associées à S_{22} . Ce phénomène est schématisé figure 4.2b. Une nouvelle interprétation de l'absorption transitoire de S_{22} est alors nécessaire.

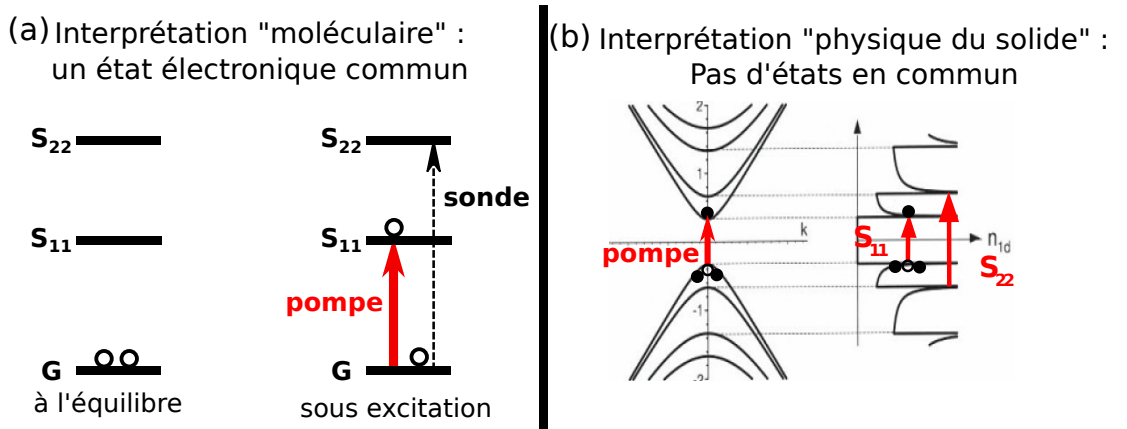


FIGURE 4.2 – (a) Schéma représentant le blanchiment de la transition S_{22} d'après l'interprétation de [17]. (b) Schéma des bandes électroniques d'un nanotube semi-conducteur. Les transitions excitoniques S_{11} et S_{22} sont principalement construits sur des états de différentes sousbandes.

L'utilisation de dispositifs pompe-sonde accordables en fréquence permet ensuite à plusieurs groupes de présenter des spectres d'absorption transitoire [17, 147, 148]. Mais la structure de ces SAT n'était pas interprétable uniquement par une réduction de force d'oscillateur car ils présentaient de la photo-absorption ($\Delta\alpha > 0$) pour des énergies de photons de sonde légèrement supérieures à l'énergie de S_{11} , voir figure 4.3 tirée de [17]. Zhu *et al.* ont remarqué que le SAT était bien reproduit par la somme de deux contributions de signes différents : la contribution attendue de photoblanchiment ($\Delta\alpha < 0$) ainsi qu'une contribution de photo-absorption. Cette dernière fut interprétée par les auteurs par un processus complexe : la formation d'un biexciton à partir d'un exciton noir obtenu après relaxation d'un exciton brillant S_{11} .

Mais l'analyse d'un SAT sur une large gamme spectrale pour un échantillon de nanotubes suffisamment bien triés met en défaut cette description. La figure 4.4 présente un SAT pour une gamme d'énergie de 1 eV à 2,6 eV, incluant donc les résonances S_{11} et S_{22} pour une solution de nanotubes enrichie en (6,5) (voir section 3.1.1). La pompe est accordée sur S_{11} , le retard pompe-sonde est de 1 ps. Conformément à la littérature, on observe un blanchiment de la sonde en résonance avec les transitions S_{11} et S_{22} ,

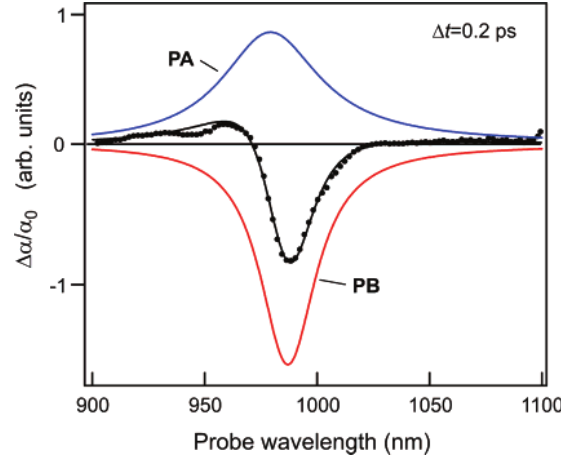


FIGURE 4.3 – Spectre d'absorption transitoire (points noirs) ajusté (courbe noire) par une somme de deux contributions : une de photo-absorption (bleu) et une de photo-blanchiment (rouge), tiré de [17].

ainsi qu'avec leur bande latérale de phonon, notées PSB_{11} et PSB_{22} . On observe aussi que le signal s'annule pour une sonde éloignée des résonances. Un point essentiel est de remarquer l'existence de plusieurs bandes de photo-absorption (PA) pour des énergies de sonde inférieures ou supérieures à celle des transitions. Notons que la bande de PA vers 1,1 eV a aussi été interprétée par la formation de complexes impliquant des excitons : biexcitons ou trions (voir discussion section 4.2.2) [19, 20, 149, 150]. Mais ces interprétations ne suffisent pas à interpréter les autres bandes de PA ainsi que l'allure des bandes de PB.

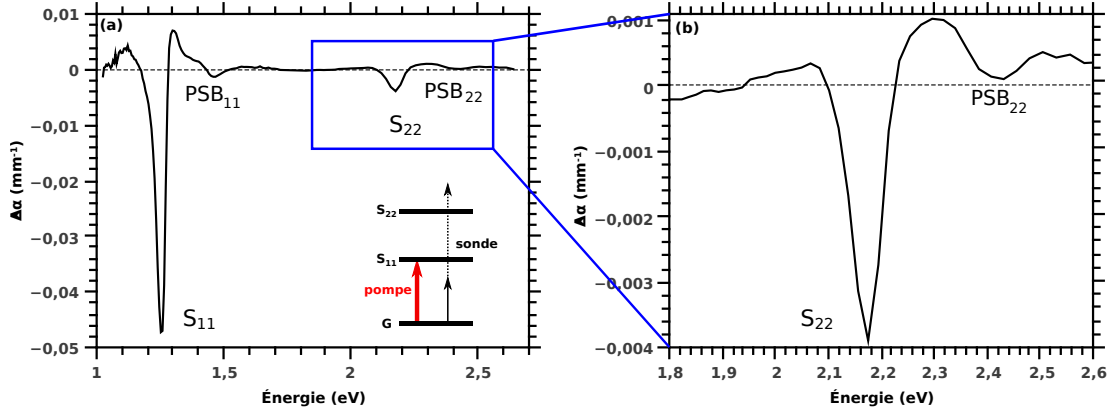


FIGURE 4.4 – (a) Spectre d'absorption transitoire pour une pompe accordée sur S_{11} et une sonde couvrant l'ensemble des transitions S_{11} et S_{22} . (b) Zoom autour de S_{22} . L'intensité de pompe est de $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Nous allons proposer dans la suite du manuscrit une interprétation des SAT permettant d'expliquer l'existence de l'ensemble des bandes de photo-absorption et photo-blanchiment. Dès les années 80, différents groupes ont interprété les SAT de struc-

tures bidimensionnelles, des puits quantiques, par une réponse optique non-linéaire des échantillons décrite non seulement par une réduction de force d'oscillateur mais aussi un élargissement et un décalage des transitions (voir chapitre 2). Cette interprétation a été envisagée d'un point de vue expérimental [103, 134, 139, 140] ou théorique [23, 141]. Plusieurs équipes ont suggéré que cette approche pouvait aussi décrire l'allure des SAT des nanotubes de carbone [147, 148]. Mais les échantillons de ces équipes étant constitués de fagots de nanotubes non-triés produits par ablation laser, les nombreuses chiralités présentes rendaient trop délicate une interprétation quantitative de ces spectres. Ce n'est que récemment que la mesure de SAT d'échantillons enrichis en chiralité (6,5) a finalement permis de conforter l'interprétation phénoménologique des SAT en termes de réduction de force d'oscillateur, décalage et élargissement [21, 151].

Cette interprétation peut être qualitativement confirmée. Pour simplifier, considérons une bande d'absorption d'allure gaussienne comme dans la section 2.1 :

$$\alpha_0(\hbar\omega) = \frac{A_0}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{2\Gamma_0^2}\right) \quad (4.2)$$

où l'aire de la gaussienne A_0 est proportionnelle à la force d'oscillateur de la transition f_0 . La figure 4.5a présente trois spectres transitoires $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ dans le cas d'un décalage spectral relatif de $\Delta E/\Gamma_0 = 0, 1$ (ligne noire), dans le cas d'un élargissement relatif de $\Delta\Gamma/\Gamma_0 = -0, 1$ (tirets rouges) et d'une réduction de force d'oscillateur $\Delta f/f_0 = 0, 1$ (pointillés bleus). Ces différents spectres d'absorption transitoire sont d'allures distinctes : un décalage vers les hautes énergies fait apparaître de la PA à haute énergie et du PB à plus basse énergie, un élargissement produit une bande de PB entourée de deux bandes de PA, tandis qu'une réduction de force d'oscillateur ne fait apparaître qu'une bande de PB centrée sur la transition.

La figure 4.5b propose des SAT prenant en compte ces trois effets. Pour ces deux spectres, la signature d'un élargissement est la présence de deux bandes de PA cernant une bande de PB. La signature d'un décalage vers le bleu se lit sur l'asymétrie du spectre : les deux bandes de PA sont d'amplitudes différentes, le maximum de $|\Delta\alpha|$ se décale vers les basses énergies, la pente de la bande de PB est plus raide du côté bleu que du côté rouge.

Un critère quantitatif permet de détecter l'existence d'une réduction de force d'oscillateur. En absence de réduction de force d'oscillateur, les composantes de PA et de PB s'équilibrent entièrement : $\int d(\hbar\omega) \Delta\alpha(\hbar\omega) = 0$. En présence de réduction de force d'oscillateur, la bande de PB est plus importante et dans ce cas, l'intégrale du SAT donne la réduction de force d'oscillateur : $\int d(\hbar\omega) \Delta\alpha(\hbar\omega) \propto \Delta f$.

La ressemblance de l'allure du SAT simulé figure 4.5b avec les SAT expérimentaux présentés figure 4.4 est frappante. L'interprétation des bandes de PA en termes de décalage spectral et d'élargissement est donc qualitativement confirmée. La contribution éventuelle d'une réduction de force d'oscillateur est plus délicate à estimer par cette approche qualitative. Nous allons préciser dans la partie suivante comment extraire quantitativement les différentes contributions des spectres d'absorption transitoire.

Pour terminer, notons que le spectre d'absorption transitoire présente aussi la signature des résonances à bande latérale de phonon (voir figure 4.4). Cette observation était attendue : les états excitoniques impliqués dans une PSB sont construits à partir des

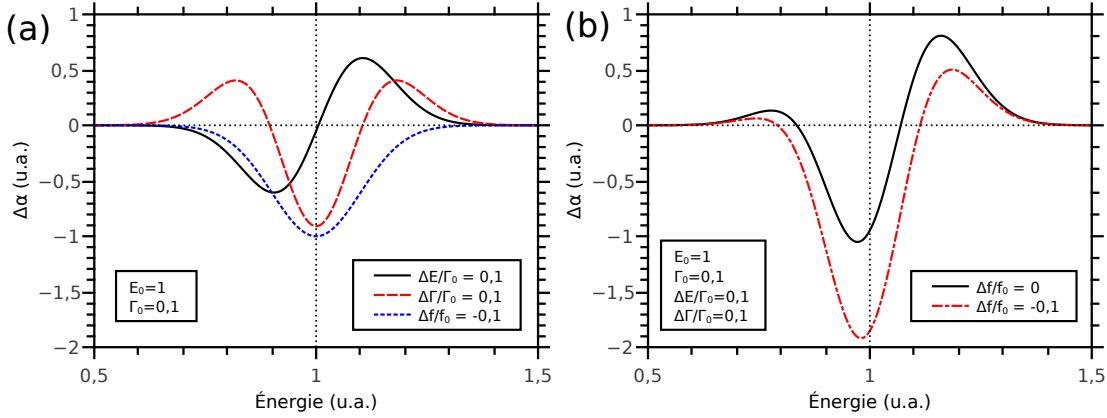


FIGURE 4.5 – (a) Simulation de spectre d'absorption transitoire dans le cas d'un décalage spectral (ligne noire), d'un élargissement (tirets rouges) ou d'une réduction de force d'oscillateur (pointillés bleus). (b) Spectre dans le cas d'un décalage et d'un élargissement de la transition, avec ou sans réduction de force d'oscillateur.

mêmes états électroniques que l'exciton brillant associé, et subissent donc de la même manière le remplissage d'espace des phases. Par exemple, la présence d'excitons S_{11} réduit la force d'oscillateur des transitions S_{11} et PSB_{11} . En outre les bandes latérales de phonon présentent aussi *a priori* un décalage et un élargissement similaires aux transitions excitoniques brillantes dans la mesure où les interactions intersousbandes sont de même amplitude que les interactions intrasousbandes (voir sections 2.2.4 et 2.2.5).

4.1.2 Séparation des différentes contributions

La méthode des moments, présentée section 3.3.4, permet d'extraire des grandeurs caractérisant le spectre d'absorption : force d'oscillateur f , énergie moyenne E et largeur caractéristique Γ . Appliquer cette procédure aux cartes d'absorption transitoire $\Delta\alpha(\tau, \hbar\omega)$ donne alors la dynamique de relaxation de ces grandeurs $f(\tau)$, $E(\tau)$ et $\Gamma(\tau)$. Les SAT ont été étudiés au voisinage des résonances S_{11} et S_{22} des nanotubes de chiralité (6,5), pour une pompe accordée sur S_{11} (1,26 eV), sur S_{22} (2,17 eV) ou hors résonance à plus haute énergie (2,774 eV), pour différentes puissances de pompe. Pour chaque SAT, l'intégration spectrale a été limitée au voisinage d'une transition, S_{11} ou S_{22} , de manière à n'étudier qu'une des deux transitions.

Plusieurs critères sont à prendre en compte pour choisir les bornes de l'intégration spectrale. Premièrement, il est préférable de limiter l'intégration au voisinage des résonances. Loin des résonance des nanotubes (6,5), la majeure partie de l'absorption est d'origine extrinsèque [121]. C'est pourquoi l'absorption transitoire y est bien plus faible qu'à résonance, donc présente un faible rapport signal à bruit. De plus, cette absorption présente aussi la contributions des espèces chirales minoritaires. En outre, comme évoqué section 3.3.4, plus le domaine d'intégration est large, plus la présence d'un fond d'absorption influence les résultats numériques.

Ensuite, il faut décider si le domaine d'intégration doit contenir la résonance à bande latérale de phonon de chaque transition. Dans le cas de S_{11} , la contribution

PSB₁₁ au SAT semble assez bien séparée de celle de la transition excitonique (voir figure 4.6a). On observe notamment une rupture de pente entre ces deux contributions. De plus, il a été vérifié que l'absorption transitoire attribuée à PSB₁₁ apportait une contribution inférieure à quelques pourcents aux résultats numériques d'intégration spectrale. Il est donc possible d'exclure PSB₁₁ du domaine d'intégration. Une borne supérieure de l'intégration au voisinage de S_{11} à 1,363 eV a ainsi été choisie. En revanche, la figure 4.4b montre qu'il est plus délicat de séparer les contributions de S_{22} et de PSB₂₂ qui se recouvrent plus que dans le cas de S_{11} . Cette différence s'explique par la différence de largeur entre la résonance S_{11} (de l'ordre de 30 meV) et celle de S_{22} (de l'ordre de 70 meV) (voir section 3.1.2). Remarquons qu'inclure PSB₂₂ dans le domaine d'intégration de S_{22} n'altère pas la détermination du décalage de ces transitions. En effet, nous avons remarqué sur l'exemple de la figure 3.24 que le décalage de ces deux résonances était identique. La procédure d'intégration spectrale donnant un décalage moyen du spectre donne ainsi dans ce domaine une bonne estimation du décalage de chacune des deux contributions S_{22} et PSB₂₂.

Finalement, la mesure systématique de SAT dans les mêmes conditions expérimentales a été effectuée avec un seul détecteur à base de silicium, donc limité dans le proche infrarouge. La borne inférieure du domaine d'intégration au voisinage de S_{11} a ainsi été fixée à 1,164 eV. La bande de PA vers 1,1 eV, attribuée en partie à une transition impliquant des trions [19,20,149,150], est donc peu prise en compte dans notre analyse. Ainsi, l'intégration a été effectuée de 1,164 eV à 1,363 eV pour S_{11} , et de 1,95 eV à 2,55 eV pour S_{22} pour prendre en compte ces différents critères. La figure 4.6 présente les bornes du domaine d'intégration spectrale en énergie.

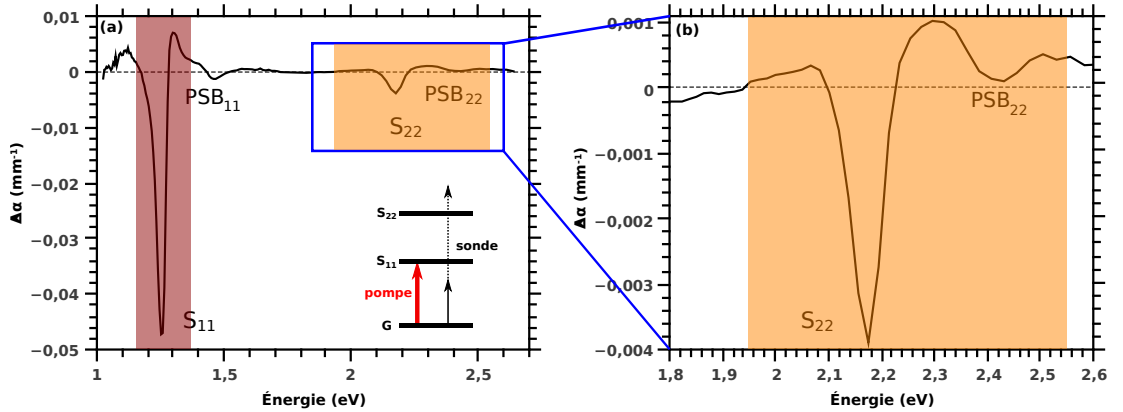


FIGURE 4.6 – Domaines d'application de la procédure d'intégration spectrale au voisinage de S_{11} (rectangle rouge) et S_{22} (rectangle orange).

Dans ce cadre, un exemple de résultat d'intégration spectrale est présenté figure 4.7. Pour une pompe accordée sur S_{11} de flux $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻², la procédure est appliquée aux cartes d'absorption transitoire au voisinage de S_{11} et S_{22} pour extraire les dynamiques de relaxation de la réduction de force d'oscillateur, du décalage spectral et de l'élargissement. Pour permettre une comparaison entre les différentes contributions, les figures présentent leurs variations relatives $\Delta f/f_0$, $\Delta E/\Gamma_0$ et $\Delta \Gamma/\Gamma_0$ ¹. Cet exemple

1. L'influence d'un décalage sur l'allure du spectre d'absorption transitoire est déterminée par le

démontre l'importance de la prise en compte des trois paramètres permettant de décrire l'absorption : force d'oscillateur, position moyenne et largeur. L'absorption transitoire de la transition S_{11} présente en effet des variations relatives $|\Delta f|/f_0$, $\Delta E/\Gamma_0$ et $\Delta\Gamma/\Gamma_0$ du même ordre de grandeur.

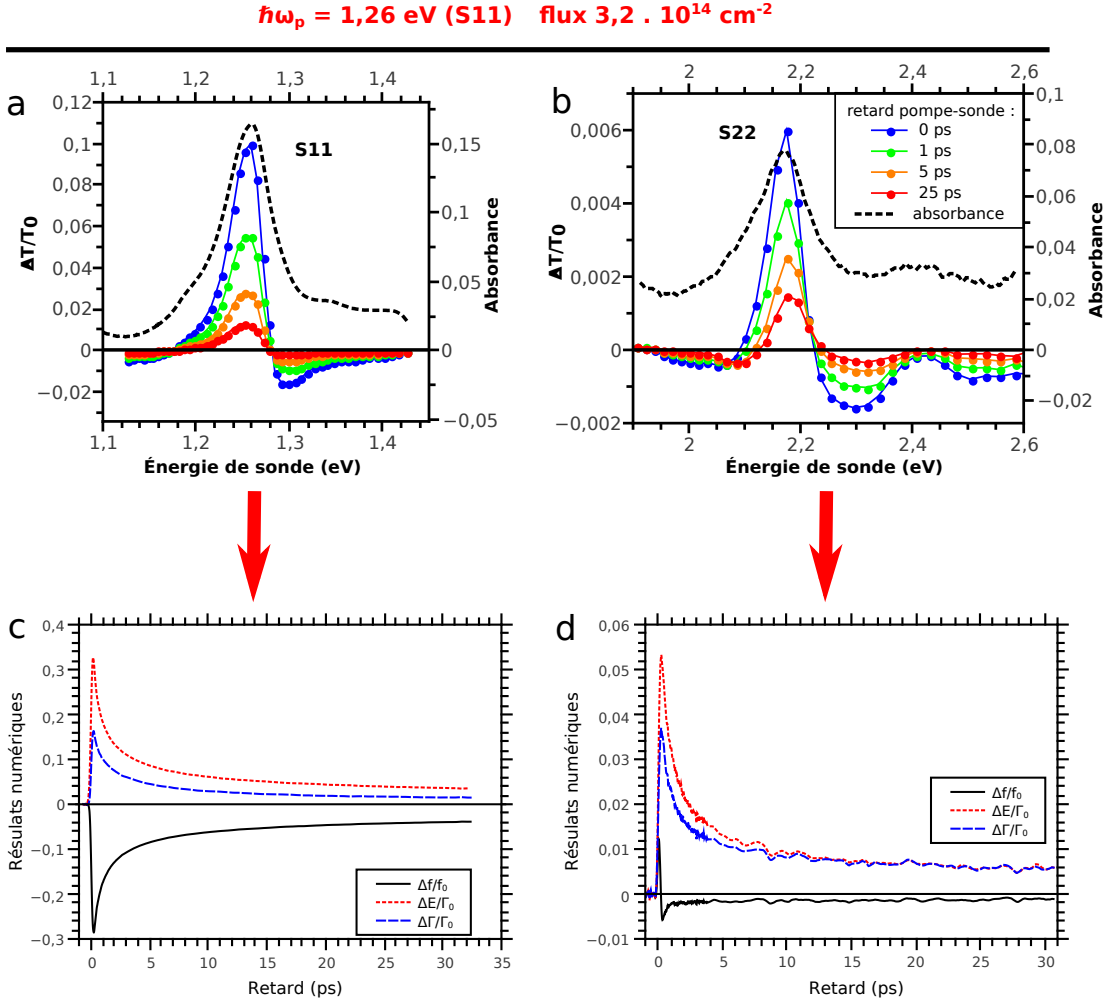


FIGURE 4.7 – Exemple d'application de la procédure d'intégration spectrale dans le cas d'une pompe à 1,26 eV (S_{11}) de flux $3,2 \cdot 10^{14} \text{ photons.cm}^{-2}$. Les SAT au voisinage de S_{11} (a) et S_{22} (b) permettent d'obtenir la dynamique de chaque composante : variation de force d'oscillateur, décalage spectral et élargissement (c,d).

4.1.3 Relaxation vers S_{11} de la population excitonique

Cette partie est consacrée à la détermination de la population excitonique des différentes sousbandes. Le paramètre le plus représentatif de la population d'une sousbande est la réduction de sa force d'oscillateur. Du fait du remplissage d'espace des phases, la variation de force d'oscillateur d'une transition est en effet un reflet de la population rapport $\Delta E/\Gamma_0$ et non $\Delta E/E_0$.

excitonique des bandes associées à cette transition. De plus, ce paramètre correspond à l'ordre le plus bas de la méthode des moments, ce qui rend son étude plus fiable.

Établissement de la population S_{11}

Comparer la dynamique de l'absorption transitoire de S_{11} pour différentes énergies de pompe nous informe sur les processus de relaxation menant un exciton d'un état à haute énergie vers l'état S_{11} . La figure 4.8 compare la dynamique d'établissement de l'absorption transitoire pour différentes énergies de photon pompe : 1,26 eV (S_{11}), 2,17 eV (S_{22}) et 2,774 eV (hors résonance). L'établissement du signal est indépendant de l'énergie de l'excitation.

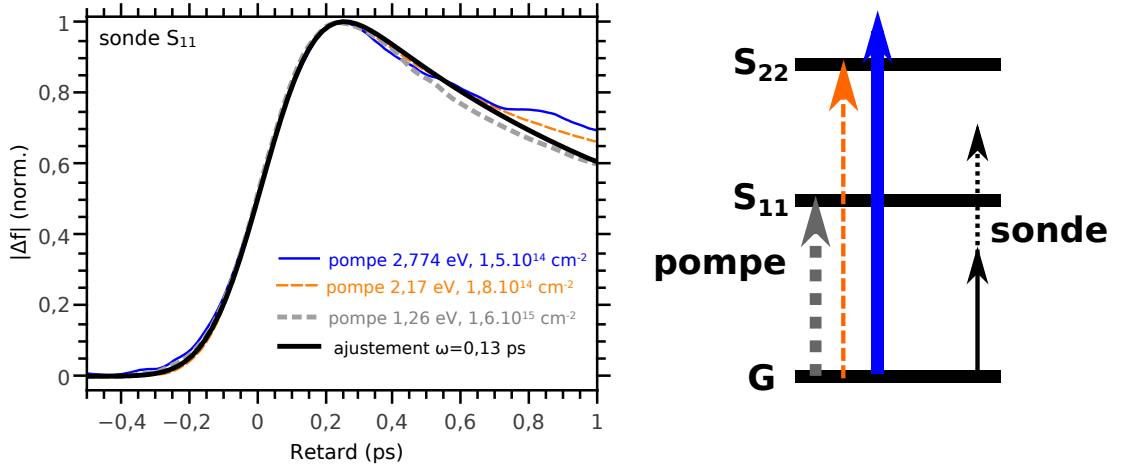


FIGURE 4.8 – Dynamique de relaxation de la force d'oscillateur intégrée de S_{11} pour différentes énergies de photon pompe au voisinage du retard pompe-sonde nul. La montée du signal est bien ajustée par une fonction impliquant une réponse instrumentale de paramètre $w = 0,13 \text{ ps}$ (ligne noire épaisse).

Un ajustement de ces courbes est proposé pour un retard inférieur à la picoseconde. La fonction d'ajustement est la convolution de la réponse instrumentale du dispositif $G(t)$ (voir section 3.2.3) et d'une relaxation mono-exponentielle $R(t)$:

$$G(t) \propto \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2w^2}\right) \quad \text{et} \quad R(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (4.3)$$

L'ajustement avec un temps caractéristique de relaxation $\tau = 1 \text{ ps}$ et une durée de réponse instrumentale $w = 0,13 \text{ ps}$ reproduit bien les données au voisinage du retard pompe-sonde nul. Cette valeur de w est dans la fourchette haute des valeurs obtenues par mesure directe de la réponse instrumentale détaillée section 3.2.3. Rappelons que Δf résulte de l'analyse spectrale d'un ensemble de dynamiques à des énergies de sonde différentes. La résolution temporelle est alors potentiellement altérée par le chirp du faisceau sonde. La valeur de $w = 0,13 \text{ ps}$ obtenue ici indique que la méthode de compensation du chirp (voir section 3.3.1) n'a que très peu altéré la résolution temporelle du dispositif. Ainsi, la mesure de l'établissement de la population excitonique S_{11} est limitée par la résolution de notre dispositif instrumental.

Pour confirmer cette conclusion basée sur la dynamique de la force d'oscillateur extraite des SAT, des mesures complémentaires d'absorption transitoire ont été effectuées pour une énergie de sonde accordée à 1,26 eV sur S_{11} , et pour différentes énergies de pompe hors résonance : 2,37 eV, 2,70 eV et 2,774 eV. La figure 4.9 présente la dynamique de $|\Delta\alpha(S_{11})|$ pour ces différentes énergies de photon pompe ainsi que pour une pompe accordée sur S_{22} à 2,17 eV, pour des intensités de pompe similaires. Là encore, la dynamique d'établissement du signal est indépendante de l'énergie de photon pompe et est contrôlée par la durée de la réponse instrumentale. Cette observation permet de justifier que les spectres de PLE des nanotubes sont une bonne représentation de leur absorption, ce qui permet de déterminer l'absorption hors-résonance des nanotubes [121].

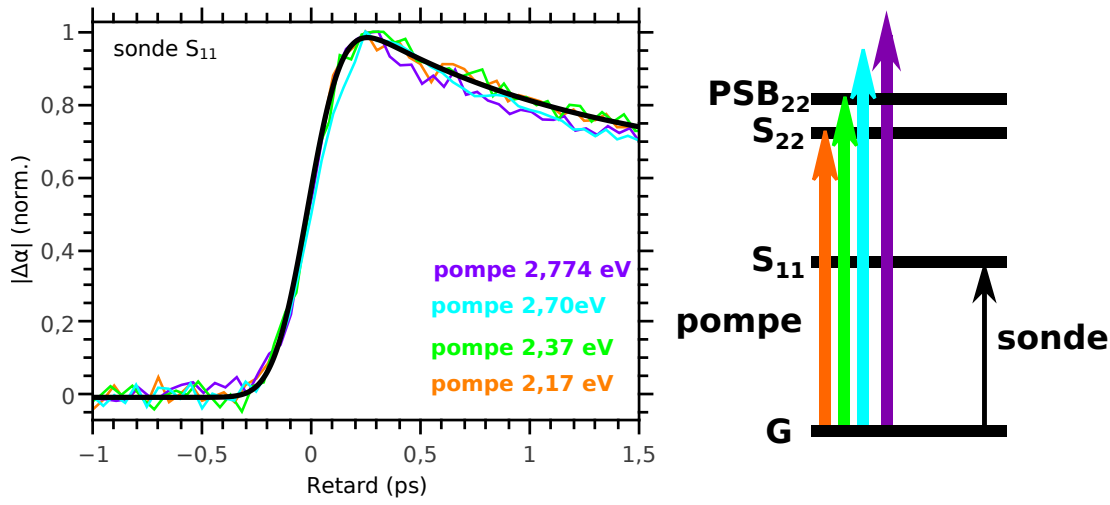


FIGURE 4.9 – Dynamique de relaxation de l'absorption transitoire normalisée à l'énergie de 1,26 eV (S_{11}) pour différentes énergies de photon pompe. Ajustement impliquant une réponse instrumentale de paramètre $w = 0,13$ ps (ligne noire).

Cette résolution temporelle d'environ 100 fs est donc une borne supérieure au temps caractéristique de relaxation d'un exciton d'un niveau excité vers le niveau S_{11} . Cette observation est en accord avec des résultats expérimentaux d'autres équipes estimant ce temps caractéristique de relaxation vers S_{11} à environ 40 fs [21, 152, 153]. La relaxation depuis S_{22} vers le bas de la sousbande S_{11} peut être schématisée en plusieurs étapes (voir figure 4.10). Premièrement, la relaxation depuis l'état S_{22} vers la bande S_{11} s'effectue en émettant un phonon optique, la conservation de l'impulsion totale impose alors une variation de vecteur d'onde de l'exciton lors de ce processus. Puis l'exciton relaxe vers le bas de bande par émission de phonons optiques et acoustiques [67]. L'équipe d'Ermin Malic a calculé la dynamique de thermalisation des excitons dans la sousbande S_{11} , montrant que ce processus se déroule en moins de 100 fs, en accord avec nos observations expérimentales [154]. Ce schéma de relaxation à excitons indépendant est potentiellement incomplet car différents processus à plusieurs excitons, tels l'annihilation exciton-exciton ou la multiplication de porteurs peuvent initier de nouvelles voies de relaxation. Ces processus sont notamment envisagés pour interpréter la relaxation des porteurs dans le graphène [155]. La dynamique de relaxation des excitons S_{11} au

delà de la picoseconde sera étudiée section 4.2.

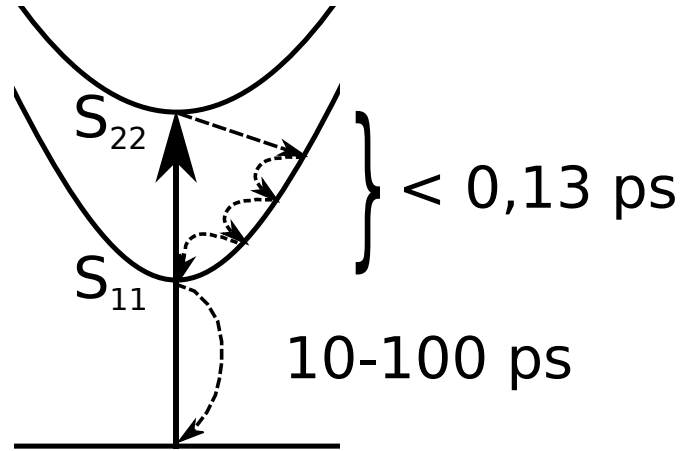


FIGURE 4.10 – Schéma des temps caractéristiques de relaxation des excitations dans les nanotubes de carbone.

Relaxation de la population S_{22}

Étudier l'établissement de la population S_{11} nous a permis de conclure en une relaxation des excitons depuis les niveaux excités en moins de 100 fs. Vérifions cette observation en étudiant la dynamique de la force d'oscillateur de la transition S_{22} . La figure 4.11a présente cette dynamique pour différentes énergies d'excitation : 1,26 eV à $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻², 2,17 eV à $2,3 \cdot 10^{13}$ photons.cm⁻² et 2,774 eV à $1,5 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻². Notons que la variation relative de force d'oscillateur de S_{22} est très faible devant 1 (c'est-à-dire que les contributions positives et négatives des SAT se compensent en grande partie), son amplitude dépend donc fortement des détails de la procédure d'analyse des spectres, notamment des bornes d'intégration. La valeur de $\Delta f/f_0$ de S_{22} est donc entachée d'une incertitude importante. En outre, dans le cas d'une excitation résonante sur S_{22} , la diffusion de faisceau pompe dans la direction de collection du faisceau sonde accroît l'incertitude de mesure. Ce phénomène est d'autant plus gênant sous forte excitation car l'amplitude de l'absorption transitoire est sous-linéaire en intensité d'excitation (voir section 4.3). C'est pourquoi l'exemple proposé dans le cas d'une excitation de S_{22} correspond à une intensité d'excitation plus faible que pour les autres excitations.

Pour une pompe accordée sur S_{11} , on observe un pic positif aux temps très courts (entre -0,3 et 0 ps). Même si l'origine de ce pic nous est inconnue, remarquons qu'il ne peut pas correspondre à un peuplement de S_{22} car il correspond à une augmentation de la force d'oscillateur alors qu'un remplissage d'espace des phases correspondrait à une réduction. En dehors de ce pic, une diminution de la force d'oscillateur est observée pour l'ensemble des courbes, suggérant un peuplement partiel de S_{22} . Mais l'amplitude de cette diminution est bien moindre que celle de S_{11} dans les mêmes conditions d'excitation, voir figure 4.11b. Plus précisément, donnons le rapport entre l'amplitude maximale de $|\Delta f/f_0|$ de S_{11} et celle de S_{22} . Pour les courbes présentées, ce rapport vaut environ 8 pour l'excitation hors résonance, de l'ordre de 20 pour une excitation

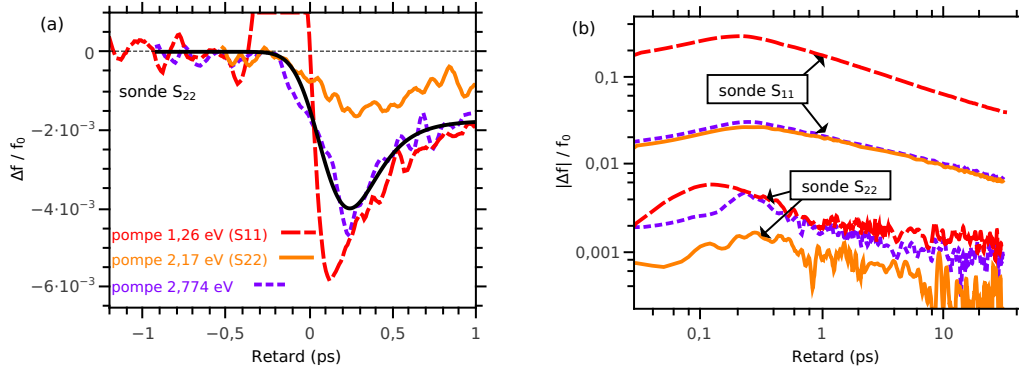


FIGURE 4.11 – (a) Dynamique rapide de relaxation de la réduction de force d’oscillateur de S_{22} pour différentes énergies de photon pompe. (b) Comparaison avec la réduction de force d’oscillateur de S_{11} pour les mêmes excitations, la variation de force d’oscillateur est bien plus importante que pour S_{22} .

sur S_{22} et de 50 pour une excitation de S_{11} . Ainsi, même en excitant directement la transition S_{22} , sa variation de force d’oscillateur est bien plus faible que celle de la transition S_{11} . En outre, la dynamique de la réduction de force d’oscillateur de S_{22} dans les premières picosecondes est bien ajustée par la convolution de la réponse instrumentale de durée w et d’une relaxation de temps caractéristique inférieur à w (courbe noire de la figure 4.11a). Ces observations sont aussi cohérentes avec une relaxation des excitons S_{22} vers S_{11} rapide devant la durée de la réponse instrumentale.

Bilan de la relaxation des excitons vers S_{11}

Les premières études de la dynamique de relaxation des excitons dans les nanotubes, menées à une énergie de sonde fixée, avaient montré un photoblanchiment de l’absorption de la transitions S_{22} , interprété comme un peuplement des sousbandes correspondantes [144–146]. Les progrès dans le traitement physico-chimique des échantillons de nanotubes ont permis ensuite de réduire fortement l’encombrement spectral des échantillons, facilitant l’interprétation des SAT au voisinage de S_{22} en termes de réduction de force d’oscillateur, de décalage et d’élargissement [21]. Nous avons proposé une procédure d’analyse de ces spectres ne nécessitant aucun ajustement, et par conséquent généralisable à des profils d’absorption quelconques. La combinaison de cette approche et de la grande accordabilité de notre dispositif permet l’étude des transitions S_{11} et S_{22} des nanotubes pour différentes configurations d’excitation.

Notre analyse des spectres d’absorption transitoire a permis de comparer pour la première fois les variations de force d’oscillateur des transitions S_{11} et S_{22} , au contraire des études effectuées à une seule énergie de sonde. La principale conclusion est que les propriétés optiques non-linéaires des transitions S_{11} et S_{22} sont drastiquement différentes. Cette étude permet alors d’en déduire la dynamique de relaxation des excitons vers S_{11} . Pour une excitation accordée sur S_{22} ou à plus haute énergie, nous avons montré que l’établissement de la population excitonique S_{11} se fait selon un temps caractéristique inférieur à 130 fs, limité par la résolution de notre dispositif. Cette

observation est en accord avec d'autres travaux expérimentaux [21, 152, 153] et théoriques [67, 154]. Au delà de 130 fs, seuls les excitons S_{11} sont alors présents dans les nanotubes.

4.2 Dynamique de relaxation des excitons S_{11}

La dynamique de relaxation des excitons S_{11} a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs modélisations ont été développées pour rendre compte de cette dynamique non triviale. La gamme de temps utilisée dans l'acquisition de nos SAT (de l'ordre de 35 ps) est trop restreinte pour une étude approfondie de cette dynamique. Toutefois, la large gamme spectrale de notre étude permet d'apporter une nouvelle contribution à l'état des connaissances sur la nature de la dynamique de relaxation des excitons dans les nanotubes, qui s'avère caractéristique d'un système unidimensionnel. De plus, ces considérations apporteront une justification supplémentaire à l'interprétation des spectres d'absorption transitoire par une déformation globale du spectre d'absorption.

4.2.1 Absorption transitoire à résonance

Un exemple de dynamique de relaxation de transmission transitoire a déjà été présenté figure 3.15. Nous avons observé que la relaxation était très rapide dans les premières picosecondes avant de fortement ralentir. La figure 4.12a représente cette même dynamique avec une échelle verticale logarithmique. La pompe et la sonde sont accordées avec la transition S_{11} des nanotubes (6,5) à 1,26 eV. Le flux de photons est estimé à $3 \cdot 10^{14}$ photons/cm² par impulsion. Le retard $\tau = 0$ ps correspond au maximum de la corrélation croisée pompe-sonde. La courbe n'est clairement pas assimilable à des portions de droites, la relaxation ne suit donc pas une loi exponentielle. La description de cette relaxation doit donc faire intervenir un modèle plus complexe qu'une simple relaxation d'un système à deux niveaux. La représentation en échelle log-log de la figure 4.12b apporte un éclairage supplémentaire. Pour des retards supérieurs à 1 ps, la courbe est bien représentée par une droite de pente $-0,50 \pm 0,03$. Ainsi la relaxation suit une loi de puissance dans ce domaine : $\Delta T/T_0 \propto t^{-1/2}$.

Cette observation est compatible avec de nombreuses publications [17, 18, 156, 157]. Par exemple, Zhu *et al.* ont montré que pour une pompe sur S_{22} , une loi de puissance en $t^{-0,45 \pm 0,03}$ était observée pour une sonde accordée sur S_{11} aussi bien que sur S_{22} [17], voir figure 4.13a. La loi de puissance est notamment vérifiée sur plus de deux décades jusqu'à des retards de 1000 ps. Allam *et al.* ont aussi montré que la loi de puissance était vérifiée au delà de la première picoseconde quelle que soit l'intensité de l'excitation, voir figure 4.13b tirée de la référence [18].

4.2.2 Absorption transitoire hors-résonance

Le spectre large du faisceau sonde de notre dispositif expérimental permet de comparer la dynamique de relaxation de l'absorption transitoire hors résonance aux lois de puissance observées à résonance. La figure 4.14 propose plusieurs représentations de $|\Delta\alpha(\tau)|$ en fonction de l'énergie de photon sonde et du retard. La pompe est à 1,26 eV (S_{11}), de flux $2 \cdot 10^{13}$ photons.cm⁻². La carte d'absorption transitoire en fonction de

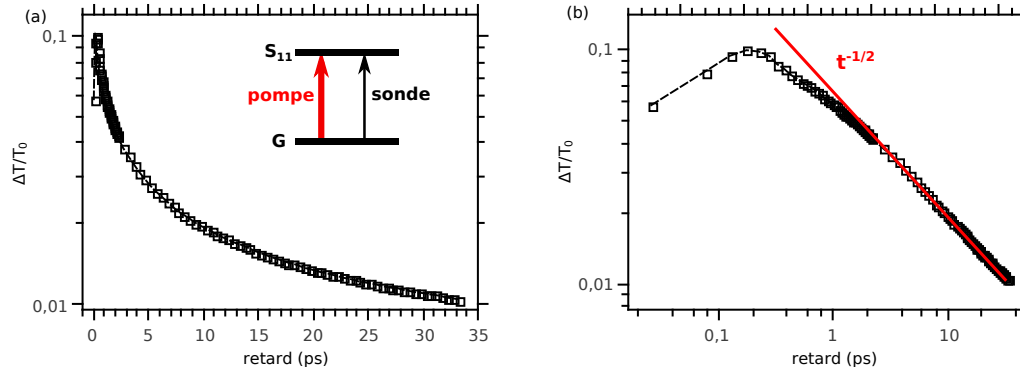


FIGURE 4.12 – Dynamique de transmission transitoire pour pompe et sonde accordées sur S_{11} des nanotubes (6,5) à 1,26 eV en échelle semi-logarithmique (a) et logarithmique (b). Le flux de la pompe est de $3 \cdot 10^{14}$ photons/cm² par impulsion. Comparaison avec une relaxation de type $t^{-1/2}$ (ligne rouge).

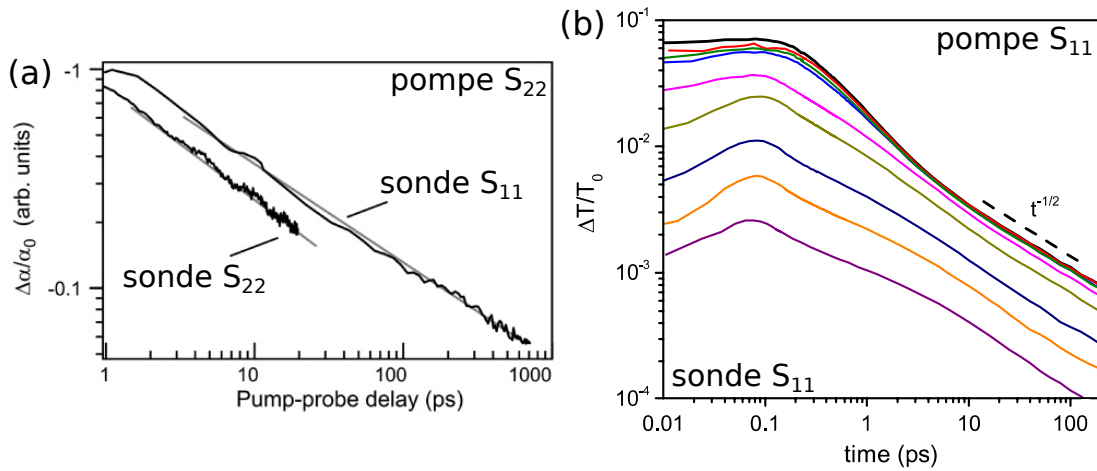


FIGURE 4.13 – (a) Absorption transitoire normalisée pour une pompe sur S_{22} et une sonde sur S_{11} ou S_{22} (lignes noires). Droites de pente -0,45 (lignes grises), tiré de [17]. (b) Transmission transitoire pour pompe et sonde sur S_{11} pour différentes puissances d'excitation, tiré de [18].

l'énergie de photon et du retard permet de tracer le spectre d'absorption transitoire pour différents retards (a) et les dynamiques de relaxation pour différentes énergies de photon sonde (b) dans le domaine de l'infrarouge, ainsi que dans le domaine du visible (c-d). Les couleurs permettent de repérer sur le SAT correspondant l'énergie de sonde associée à une dynamique. L'échelle log-log permet de remarquer que pour une énergie de sonde au voisinage de S_{22} , la relaxation est compatible avec une loi de puissance du type $t^{-0,43 \pm 0,04}$ pour un retard supérieur à 1 ps, que l'absorption transitoire soit négative ou positive (figure 4.14d). Dans le domaine infrarouge, la relaxation est compatible avec une loi $t^{-0,47 \pm 0,04}$ pour une sonde à plus haute énergie que S_{11} (courbes noires, violettes, bleues, vert foncé) et pour une sonde résonante avec la transition (vert clair), voir figure 4.14b. Une dynamique similaire pour l'ensemble de ces dynamiques suggère donc une origine physique commune. Cette observation justifie l'interprétation des SAT par une altération globale du spectre d'absorption due à la présence d'excitons S_{11} .

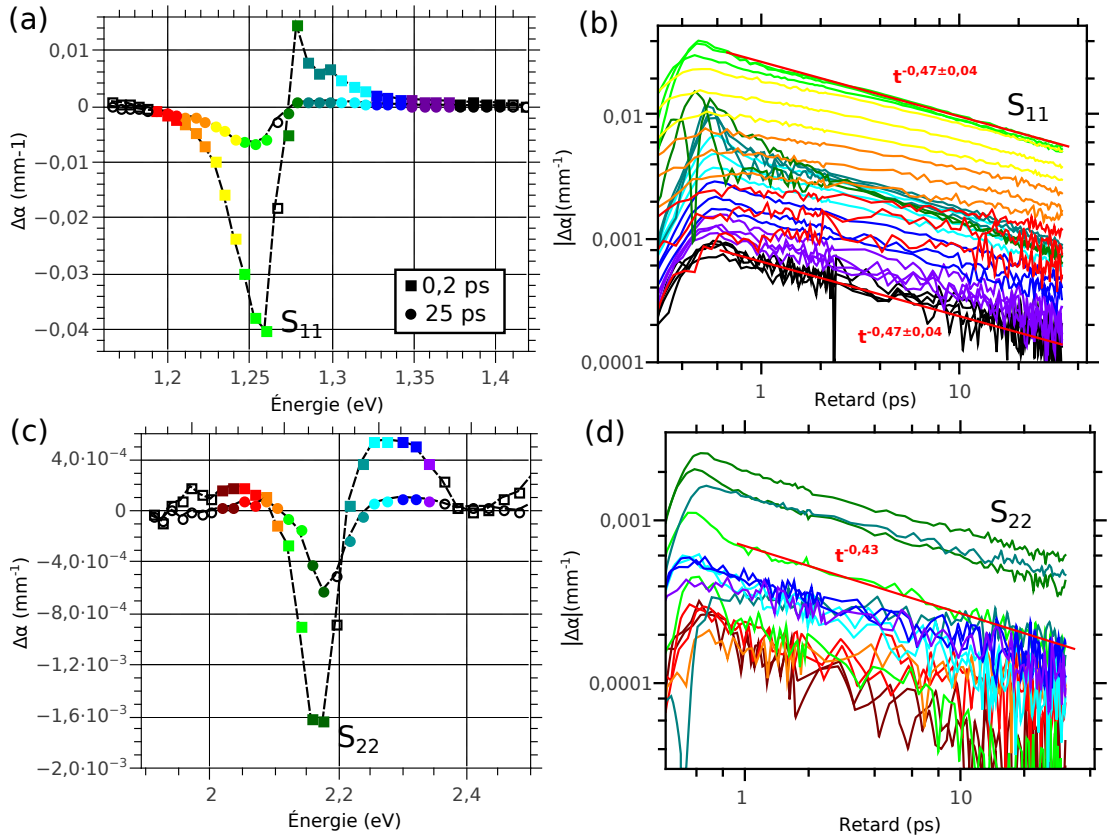


FIGURE 4.14 – Dynamiques de relaxation de l'absorption transitoire dans l'infrarouge (b) ou le visible (d). Les symboles colorés des SAT (a,c) permettent de repérer les énergies de sonde correspondant respectivement aux dynamiques de (b) et (d).

En revanche, si l'énergie de sonde se rapproche d'un domaine où l'absorption transitoire change de signe, le comportement observé peut être différent. Par exemple, pour une énergie de sonde inférieure à 1,22 eV (à plus basse énergie que S_{11}), la relaxation semble mettre de plus en plus de temps à atteindre le régime asymptotique (courbes

jaunes, orange, rouges). Des spectres d'absorption transitoire à des retards pompe-sonde plus importants ont alors été enregistrés pour approfondir ce point. La mesure de ces spectres a été effectuée à l'aide d'une photodiode à avalanche à base d'InGaAs dans le but de sonder à plus basse énergie. Ces spectres ont été mesurés pour une pompe centrée à 1,26 eV en résonance avec S_{11} . La figure 4.15a présente des SAT normalisés par rapport à leur amplitude maximale vers 1,25 eV, pour différents retards et un flux de pompe de 8.10^{14} photons.cm⁻². Remarquons la similitude manifeste entre tous les SAT normalisés pour des retards supérieurs à 50 ps. Ainsi, même si l'allure globale du spectre évolue légèrement lors des premières picosecondes, celle-ci n'évolue plus pour des retards plus importants. On peut en conclure que l'absorption transitoire suit la même dynamique de relaxation dans l'ensemble de l'intervalle spectral de 1 à 1,35 eV pour cette puissance d'excitation. La figure 4.15b présente des SAT normalisés pour différentes puissances d'excitation à un retard de 50 ps. Hormis une légère variation du côté bleu de la résonance, l'allure globale du spectre est aussi conservée. L'influence des complexes excitoniques sur l'absorption transitoire dans ce domaine sera discuté en détail dans la section suivante.

Ainsi, nous avons montré que l'absorption transitoire hors-résonance suivait la même dynamique qu'en résonance pour des retards suffisamment longs. Cette relaxation est compatible avec une loi de puissance $\Delta\alpha \propto t^{-\beta}$ avec un coefficient β compris entre 0,4 et 0,5. La similarité de l'ensemble des dynamiques de relaxation suggère que tous ces signaux ont une origine commune. Nous avons montré dans la section 4.1.3 qu'en moins d'une picoseconde, l'ensemble de la population excitonique a relaxé dans l'état S_{11} . La présence de ces excitons est donc l'origine la plus vraisemblable des signaux d'absorption transitoire observés dans l'infrarouge et le visible. En particulier, le décalage et l'élargissement de la transition S_{22} sont donc une conséquence de la présence d'excitons S_{11} .

Influence des complexes excitoniques

Même si les spectres d'absorption transitoire au voisinage des résonances peuvent être interprétés en termes de réduction de force d'oscillateur, décalage et élargissement, cette interprétation est moins satisfaisante en ce qui concerne la bande de photoabsorption (PA) vers 1,1 eV. En effet, cette bande se situe à environ 150 meV de la résonance excitonique. Or, la transition S_{11} présente une largeur d'environ 30 meV et nous montrons dans la section 4.4 que l'élargissement ne dépasse pas quelques milli-électronvolts. La contribution d'un élargissement doit donc être négligeable dans ce domaine spectral.

Différentes études sur les nanotubes de carbone ont interprété des motifs spectraux dans ce domaine spectral par des signatures d'effets impliquant des complexes excitoniques tels que les biexcitons [20, 83] ou trions [19, 20, 84]. Nous nous concentrerons sur les résultats de Yuma *et al.* obtenus par spectroscopie pompe-sonde ce qui permet une comparaison immédiate avec nos résultats [20]. La plupart de leurs observations sont compatibles avec les nôtres. Ils ont notamment observés que le signal à 1,13 eV (attribué à la photo-crédation de biexcitons, notés XX figure 4.15, voir interprétation plus loin) est de même dynamique que celui à 1,26 eV attribué à la transition excitonique S_{11} des nanotubes (6,5) (noté X). Varier l'énergie de photon pompe a aussi permis de montrer que ce signal de PA à 1,13 eV est d'amplitude maximale pour une pompe à

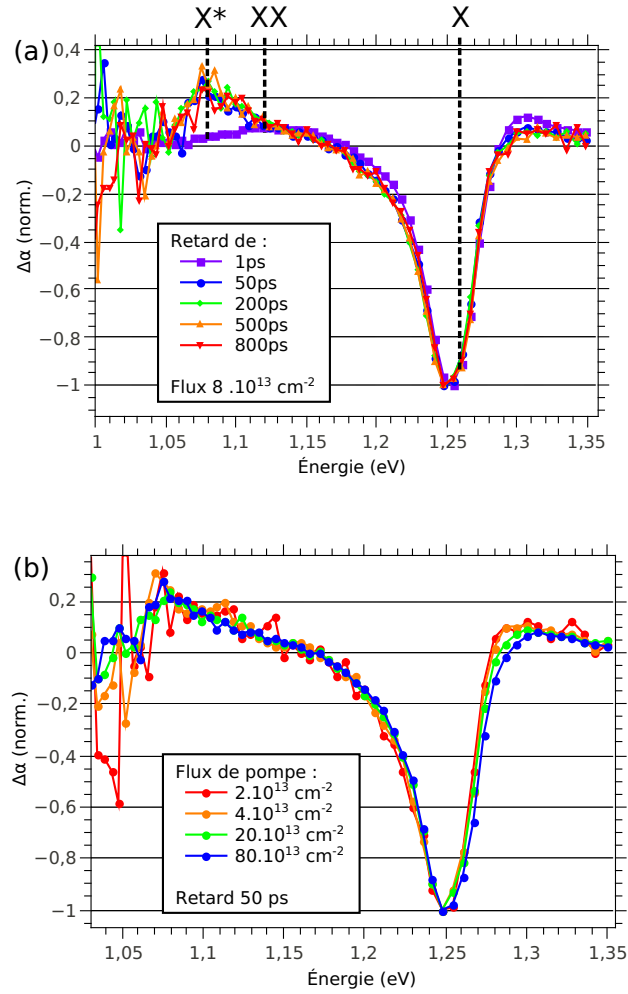


FIGURE 4.15 – Spectres d’absorption transitoire normalisés pour une pompe en résonance avec S_{11} (1,26 eV) à différents retards (a) et à différentes puissances d’excitation(b). Les lignes pointillées repèrent des énergies où le signal est respectivement attribué aux excitons (X) et à la photo-crétion de biexcitons (XX) et triions (X^*) par Yuma *et al.* [20].

1,26 eV, ce signal est ainsi dû aux nanotubes (6,5). Puis l'étude de l'amplitude maximum du signal à 1,08 eV (attribué à la photo-création de trions, notés X^*) en fonction de l'intensité d'excitation montre qu'elle est proportionnelle à l'amplitude maximum du signal à 1,26 eV. Ces différentes observations sont en accord avec nos résultats où l'allure du SAT indépendante de la puissance et du retard (au delà de 50 ps) indique que les dynamiques sont similaires pour chaque énergie de sonde. Nos mesures semblent différer sur un point : Yuma *et al.* observent une dynamique de relaxation différente pour les signaux à 1,08 (trion) et 1,26 eV (exciton), contrairement à nos observations. Mais le signal à 1,08 eV est bruit  , surtout pour des retard importants. Il est donc délicat de conclure sur les différences entre nos mesures de dynamique de la relaxation de ce signal.

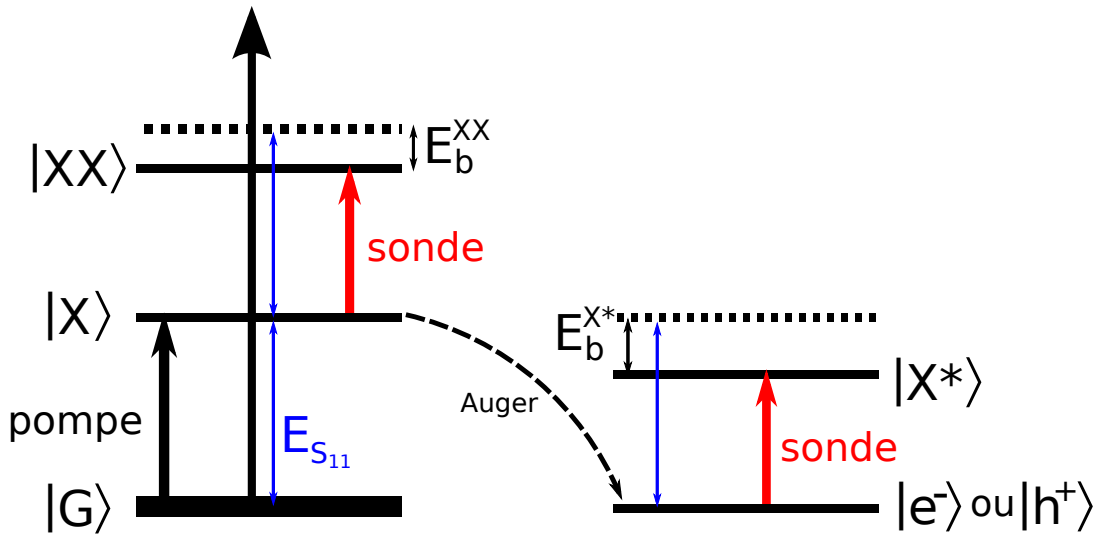


FIGURE 4.16 – Schéma représentant les contributions à la photoabsorption de la formation de biexciton (XX)    partir d'un exciton (X), et de la formation d'un trion (X^*)    partir d'une charge (e ou h) créée par dissociation d'un exciton.

L'interprétation de cette bande de PA s'est appuyée sur des expériences de photoluminescence ayant mis en évidence la contribution de trions [19, 84] et sur une expérience de spectroscopie de saturation mettant en évidence la formation de biexcitons [83]. Précisons cette interprétation :

- *Formation de biexcitons* : après excitation par le faisceau pompe, le nanotube de carbone est peuplé d'excitons S_{11} . L'absorption d'un photon peut alors conduire à effectuer la transition d'un état à un exciton vers un état à deux excitons liés. Un complexe de deux excitons liés est d'énergie inférieure au double de l'énergie d'un exciton (voir figure 4.16). Cela conduit donc à une bande d'absorption induite par la pompe à une énergie inférieure à S_{11} . Comme cette transition n'est possible qu'en présence d'excitons, cette contribution à la même dynamique que celle de l'exciton.
- *Formation de trions* : par effet Auger entre excitons photo-créées, il est possible de cr   er des charges libres dans le nanotube. On peut alors effectuer une transition entre l'état à une charge et l'état où la charge est liée à un exciton (soit

la formation d'un trion). Là encore, du fait de l'énergie de liaison, l'énergie de transition est inférieure à S_{11} . La dynamique de cette contribution est donc celle de relaxation des charges créées par dissociation d'excitons.

Ainsi, ces deux phénomènes permettent d'interpréter la bande de PA à plus basse énergie que S_{11} . Mais il est délicat de séparer les différentes contributions, surtout dans le cas de la formation de biexcitons qui présente la même dynamique que S_{11} . En ce qui concerne la formation de trions, la dynamique de relaxation de charges, libres ou piégées, est *a priori* différente de la dynamique de relaxation des excitons. Mais nos mesures ne distinguent pas ces deux dynamiques.

Une expérience, dépassant le cadre de cette thèse, permettrait de vérifier la validité de l'interprétation de cette bande de PA par la formation de trions à partir de charges photo-crées. Étudier l'amplitude de cette bande pour des nanotubes présentant différentes concentrations de charges libres (contrôlées par dopage) mettrait en lumière le rôle éventuel des charges dans cette bande de photoabsorption.

4.2.3 Interprétation de la dynamique

Les observations expérimentales mettent en évidence qu'après une excitation initiale, l'absorption des nanotubes retourne vers sa valeur d'origine suivant une loi de puissance. Nous allons dans cette section présenter différents mécanismes susceptible d'expliquer cette dynamique. Dans le cadre de l'analyse de la dynamique de relaxation de l'absorption transitoire, il est généralement supposé que l'absorption transitoire $\Delta\alpha(t)$ est proportionnelle à $n(t)$, la densité linéique moyenne d'excitons par nanotube. Sous cette hypothèse, valide dans la limite des faibles densités, la relaxation de la densité de particules peut être expliquée par différents modèles mettant en jeu la réaction entre particules ainsi que leur diffusion. Le taux de relaxation dépend alors fortement de la densité ainsi que de la dimensionnalité du système. Dans le cas des nanotubes, la taille caractéristique des excitons est de l'ordre de grandeur du diamètre [22, 66]. Ainsi, le nanotube est en général assimilé à un système unidimensionnel.

Comme la dynamique de relaxation n'est pas exponentielle, le taux de relaxation dn/dt n'est pas proportionnel à la densité. Nous allons donc proposer différents mécanismes conduisant à des taux de relaxation non exponentiels.

Transfert entre nanotubes

Dans les fagots de nanotubes, on observe un transfert d'énergie efficace depuis un nanotube semi-conducteur vers un nanotube semi-conducteur de gap plus étroit ou vers un nanotube métallique [113, 158]. C'est pourquoi les dynamiques de relaxation mesurées dans les fagots sont plus rapides [143] et dépendent du nombre moyen de nanotubes par fagot [16]. Au contraire de ces études, des mesures de photoluminescence montrent l'absence de transfert inter-nanotubes dans les échantillons étudiés dans cette thèse. Cela prouve que l'amélioration du traitement physico-chimique des échantillons permet d'individualiser efficacement les nanotubes. Il faut donc envisager des processus de recombinaison intra-nanotube.

Annihilation bi-moléculaire $A + A \rightarrow 0$

De manière générale, la réaction la plus simple à envisager pour modéliser la décroissance de la concentration d'une espèce notée A s'écrit $A + A \rightarrow 0$. Cette réaction fait intervenir la collision entre deux particules identiques A qui s'annihilent alors. Si $n(t)$ est la densité de particules dans un état donné, il est possible de généraliser ce processus au cas où sous l'effet d'une collision, les deux particules se retrouvent dans des états différents. Par exemple, une particule retourne à l'état fondamental tandis que l'autre récupère son énergie et se retrouve alors dans un état d'énergie supérieure. Si cette particule ne retourne pas dans l'état initial, le bilan est $A + A \rightarrow 0$, voir figure 4.17a. Si elle retourne dans l'état initial, le bilan s'écrit alors $A + A \rightarrow A$, voir figure 4.17b. Remarquons qu'il nous suffit de décrire un seul de ces deux processus car ils présentent des taux de relaxation proportionnels :

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{A+A \rightarrow 0} = 2 \cdot \left. \frac{dn}{dt} \right|_{A+A \rightarrow A} \quad (4.4)$$

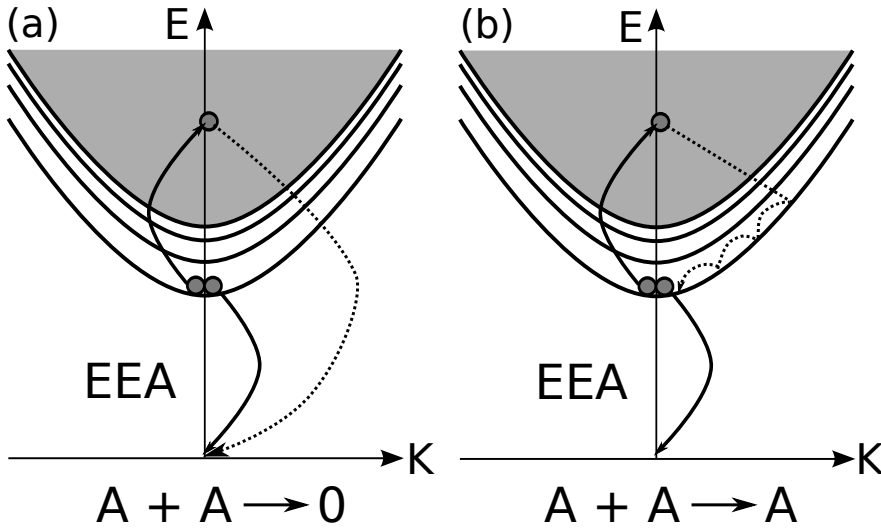


FIGURE 4.17 – Schéma représentant le bilan d'une collision selon une annihilation exciton-exciton (EEA) (lignes pleines) et de la relaxation de la particule excitée (pointillés). Cette dernière peut retourner à l'état fondamental (a) ou retourner dans l'état initial (b).

Dans le cas des nanotubes de carbone, ce processus correspond simplement à l'annihilation exciton-exciton (EEA). Comme la relaxation depuis un niveau excité vers l'état S_{11} a lieu en moins de 100 fs, l'équation bilan $A + A \rightarrow A$ est envisageable pour interpréter une dynamique à l'échelle des dizaines de picosecondes.

Relaxation limitée par la réaction : Dans le cas d'une concentration uniforme $n(t)$, le taux de relaxation s'écrit simplement :

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2(t) \quad (4.5)$$

où le paramètre k est constant. Cette relation est valable dans le cas d'interactions à courte portée si le système s'homogénéise plus rapidement que le taux de réaction. La diffusion ne limite pas le processus. Cette description s'inscrit dans le cadre des hypothèse de type *champ moyen*. Cette relation est aussi valable pour des espèces délocalisées sur l'ensemble de l'espace accessible, ce qui a déjà été discuté pour des excitons dans les nanotubes [159–161]. Dans ce cadre, le comportement asymptotique des solutions suit une loi de puissance en $n(t) \propto t^{-1}$. Cette valeur est incompatible avec les observation expérimentales présentées précédemment.

Réaction limitée par la diffusion : Dans le cas où la réaction est très efficace et le système suffisamment dilué, les particules doivent se déplacer pour se rencontrer si la portée des interactions est faible. Ce déplacement peut alors être gouverné par la diffusion. La résolution analytique de ce problème est délicate mais les solutions présentent un comportement asymptotique simple aux temps suffisamment longs. En une dimension, ce comportement fait intervenir une constante de réaction effective dépendant du temps [162, 163] :

$$\frac{dn}{dt} \sim -k_{\text{eff}}(t).n^2 \quad \text{avec} \quad k_{\text{eff}}(t) \propto t^{-1/2} \quad (4.6)$$

L'exposant $-1/2$ est caractéristique d'une géométrie unidimensionnelle. Dans ce cas, le comportement asymptotique de la densité est $n(t) \propto t^{-1/2}$. Par comparaison, le cas d'une dimension $d \geq 2$ donne une densité $n(t) \propto t^{-1}$, comme dans le cas d'une concentration uniforme. Le comportement unidimensionnel a été observé par Kopelman *et al.* dans la dynamique de relaxation d'excitons dans des nanofils de naphthalène de diamètre inférieur à 25 nm [164]. Dans le cas des nanotubes, le coefficient $-1/2$ de la loi de puissance est très proche des résultats présentés figures 4.12b et 4.13. Ainsi, le modèle de réaction limitée par la diffusion permet d'interpréter la dynamique de relaxation des excitons dans les nanotubes.

Notons qu'Allam *et al.* ont souligné qu'il est impossible d'extraire de valeur précise de ce coefficient de diffusion à partir de ces mesures de dynamiques [18]. La relation 4.6 n'est en effet valable que pour des temps suffisamment longs. Si ce comportement était valable sur l'ensemble de la relaxation, toutes les dynamiques tendraient vers une asymptote commune, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement (voir par exemple figures 4.14b et d où les asymptotes ne sont pas confondues). La déviation à la loi de puissance aux temps courts peut avoir plusieurs explications. Considérons par exemple le cas où la densité initiale d'excitons est importante. Dans ce cas, les particules n'ont pas besoin de diffuser pour entrer en collision, le système se rapproche alors d'une relaxation limitée par la réaction. Ce phénomène peut expliquer la pente plus élevée de la relaxation aux temps courts à forte intensité d'excitation dans les résultats d'Allam *et al.* (voir figure 4.13b). Une déviation à la loi de puissance aux temps courts est aussi présente dans le cas d'une faible excitation. Si la concentration d'excitons est très faible, il faut un certain temps avant que les particules ne se rencontrent pour s'annihiler, la relaxation est donc plus lente avant d'atteindre le régime asymptotique (voir les dynamiques à basse intensité de la figure 4.13b). Pour finir, la difficulté de la prise en compte de la durée non nulle de l'excitation dans une équation différentielle non linéaire empêche une résolution analytique de la relaxation aux temps courts.

Pour prendre en compte une délocalisation partielle des excitons dans les nanotubes, un compromis entre la limitation par réaction ou diffusion a été proposé par Bertrand Yuma dans son manuscrit de thèse [159]. La constante de réaction envisagée est $k_{\text{eff}}(t) = At^{-\beta}$ où $\beta = 0$ représente le cas d'excitons totalement délocalisés [161] et $\beta = 1/2$ le cas d'excitons localisés et d'une réaction limitée par la diffusion. Un coefficient $\beta = 0,3$ permet alors d'ajuster raisonnablement les dynamiques pour des retards de 0 à 300 ps. Ce coefficient intermédiaire entre les deux cas limites permet de rendre compte de la longueur de cohérence inférieure à la longueur du nanotube. L'ajustement de l'ensemble des dynamiques nécessite que le coefficient A décroisse en fonction de la puissance de pompe. Cette diminution du coefficient Auger sous forte excitation est compatible avec un écrantage des interactions par les paires électron-trou conduisant à une réduction de l'efficacité du processus EEA (voir discussion section 4.3.3. En revanche, un coefficient $\beta = 0,3$ donnant une dynamique asymptotique de la densité en $n(t) \propto t^{-0,7}$ est peu compatible avec nos observations et avec certains résultats de la littérature. Ainsi, les excitons peuvent vraisemblablement être considérés comme quasiment localisés devant la distance typique entre excitons dans nos échantillons.

Réaction avec une espèce conservée $A + B \rightarrow B$

Dans ce modèle, les espèces réagissant sont différentes. La dynamique de relaxation de la densité de A dépend de la mobilité et de la densité de B . Ce modèle peut par exemple représenter le piégeage de particules A dans des pièges B fixes ou mobiles. Dans ces deux cas, la relaxation de la densité de A ne suit pas une loi de puissance mais une exponentielle étirée lorsqu'une diffusion libre contrôle la réaction. On obtient $n(t) \propto \exp(-\alpha.t^{1/3})$ pour des pièges fixes, $n(t) \propto \exp(-\beta.t^{1/2})$ pour des particules B mobiles [165]. La figure 4.18 compare la dynamique de relaxation expérimentale de la figure 4.12 avec des exponentielles étirées et une loi de puissance d'exposant $-1/2$ en échelle log-log.

Dans cette représentation, une exponentielle étirée se distingue nettement d'une loi de puissance. Les résultats expérimentaux concernant les nanotubes de carbone montrent que la dynamique peut être assimilée à une loi de puissance sur plusieurs décades temporelles, soit au moins une décade en absorption transitoire (voir figure 4.13). Les exponentielles étirées ne vérifient jamais cette propriété. Ainsi, ces processus sont incompatibles avec la relaxation de l'absorption transitoire des nanotubes.

Déplacement sous-diffusif : Mais dans un milieu désordonné (par exemple sous l'influence d'une forte rugosité du potentiel électrostatique local), le déplacement des particules peut être sous-diffusif. Cet environnement peut alors conduire à des relaxations en loi de puissance $n(t) \propto t^{-\gamma}$ avec $\gamma \in [0, 1]$ [166]. La gamme accessible au coefficient γ rend ce modèle général peu discriminant. Ainsi, dans le cas de la relaxation des excitons dans les nanotubes, la diffusion et le piégeage sous l'influence de l'environnement électrostatique non homogène du nanotube est aussi compatible avec les observations expérimentales. Une modélisation plus complète, dépassant le cadre de cette thèse, s'intéresserait à modéliser plus finement la relaxation pour obtenir une expression du coefficient γ en fonction notamment de la répartition spatiale des pièges, de leur profondeur et du coefficient de diffusion des excitons.

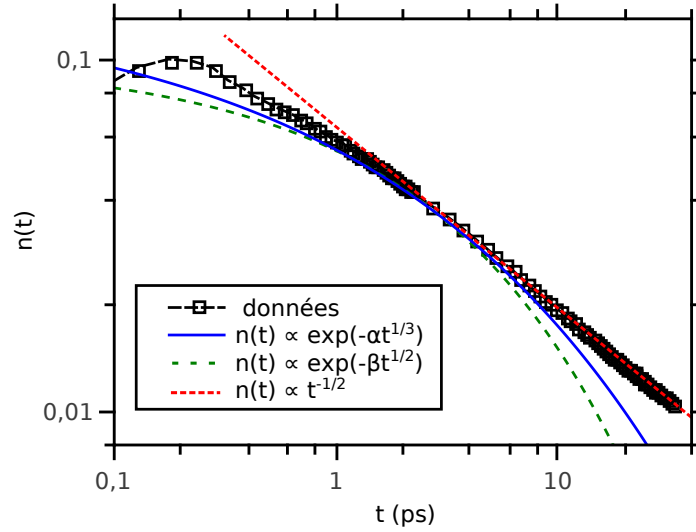


FIGURE 4.18 – Comparaison en échelle log-log de dynamiques suivant des exponentielles étirées (de paramètres $\alpha = 1$ et $\beta = 0,6$) ou une loi de puissance.

Réaction avec une espèce non conservée $A + B \rightarrow 0$

Si les densités initiales des différentes espèces sont différentes, la densité de l'espèce minoritaire devient aux temps longs négligeable devant la densité de l'autre espèce qui tend vers une constante. La dynamique est alors similaire au cas précédent suivant une exponentielle étirée [165, 167–169]. Mais le comportement est drastiquement différent dans le cas très particulier où les concentrations initiales sont identiques. Cette hypothèse contraignante a été utilisée pour décrire la réaction entre particules et anti-particules, qui sont potentiellement créées en quantités identiques [169, 170]. Une équipe a par ailleurs montré que dans le silicium massif, la réaction de recombinaison entre électrons et trous peut s'avérer limitée par la diffusion [171]. Dans le cas unidimensionnel, on obtient alors aussi une loi de puissance $n(t) \propto t^{-1/4}$. L'exposant de cette loi de puissance est suffisamment différent de celui observé expérimentalement dans les nanotubes pour pouvoir exclure cette hypothèse.

Bilan de la relaxation des excitons

Nous avons montré que la relaxation de l'absorption transitoire des nanotubes était similaire pour l'ensemble du spectre pour des retards pompe-sonde suffisamment grands. Cette relaxation est bien approchée par une loi de puissance du type $t^{-\beta}$ avec β entre 0,4 et 0,5, coefficient compatible avec une relaxation par réaction bi-moléculaire excitonique limitée par la diffusion dans un système unidimensionnel. Dans le cadre de l'interprétation physique de l'allure des spectres d'absorption transitoire, une relaxation de l'ensemble du spectre selon la même dynamique permet de supposer que la même cause est à l'origine de l'absorption transitoire pour toute énergie de sonde. Cette cause commune est vraisemblablement la présence d'exciton S_{11} dans le nanotube.

4.3 Saturation de l'absorption

Cette section porte sur l'étude de l'absorption non-linéaire des nanotubes de carbone sous forte excitation. Dans le cadre d'un modèle à électrons indépendants, le remplissage de l'espace des phases conduit à une saturation de l'absorption des transitions optiques du fait du principe de Pauli [15]. Mais du fait des interactions coulombiennes exaltées dans les nanotubes, cette modélisation est *a priori* insuffisante pour décrire l'absorption des nanotubes de carbone dans le cas d'une forte densité d'excitons. Pour étudier l'influence d'une forte densité excitonique, nous nous concentrerons sur l'absorption transitoire pour des faibles retards pompe-sonde.

L'absorption transitoire des transitions S_{11} et S_{22} des nanotubes de carbone sous forte excitation a été discutée par plusieurs équipes. Dès 2003, Arnold *et al.* ont étudié l'absorption à une fréquence résonante avec la transition S_{11} en fonction de l'intensité d'excitation de la transition S_{22} [142] : à basse puissance, la variation de transmission est proportionnelle à l'intensité d'excitation (dit *régime linéaire* dans la suite); à plus forte excitation, la dépendance en puissance devient sous-linéaire et semble se rapprocher d'une asymptote horizontale (dit *régime de saturation*). Cette observation est qualitativement compatible avec le remplissage des bandes constituées d'un nombre fini d'états [15]. Dans ce cadre, la variation d'absorption $\Delta\alpha$ peut s'écrire en fonction de l'intensité d'excitation I :

$$\frac{\Delta\alpha(I)}{\alpha_0} = -\frac{n(I)}{n_s} \quad (4.7)$$

$$\Delta\alpha(I) = -\alpha_0 \cdot \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} \underset{\frac{I}{I_s} \rightarrow 0}{\sim} -\alpha_0 \cdot \frac{I}{I_s}, \quad (4.8)$$

avec α_0 le coefficient d'absorption sous faible excitation, $n(I)$ la densité excitonique, n_s définit la densité de saturation et I_s définit l'intensité de saturation. Ces auteurs avaient aussi envisagé une autre cause à cette saturation de l'absorption : sous forte excitation, la haute densité d'excitons dans le nanotube mènerait à une relaxation importante de la population par annihilation exciton-exciton, ce qui limiterait le nombre d'excitons créés dans un nanotube.

En parallèle, différentes équipes ont étudié l'utilisation de nanotubes de carbone dans des absorbants saturables pour lasers [172]. Dans ce cadre, une équipe a notamment observé en 2003 une réduction de 40% de l'absorption des nanotubes pour une excitation accordée sur S_{11} à une intensité de 10^{15} photons.cm⁻² par impulsion [173].

La majorité des études qui ont suivi ont été effectuées en configuration pompe-sonde dite dégénérée, où les photons pompe et sonde sont de même énergie. Par exemple, des études récentes effectuées sur une gamme d'intensité d'excitation de plusieurs ordres de grandeurs sur S_{11} ([18]) ou S_{22} ([174,175]) ont montré que l'évolution de l'absorption transitoire maximale en fonction de l'intensité d'excitation suivait là encore la même allure : linéaire à faible excitation puis sous-linéaire. Dans le cas d'une excitation de S_{11} et d'une sonde sur S_{22} , Zhu *et al.* ont évoqué, sans publier cette mesure, qu'il existait un régime de puissance dans lequel l'absorption transitoire de S_{22} était proportionnelle à l'intensité d'excitation² [17]. Nos mesures présentées figure 4.1 confirment cette

2. Des études menées sur une gamme de puissance trop restreinte ont pu passer à côté de l'existence

affirmation.

La comparaison quantitative des courbes de saturation pour différentes énergies de photon sonde ou pompe est en revanche très peu documentée. La grande accordabilité de notre dispositif pompe-sonde, en intensité d'excitation et en énergie de photon, nous permet une étude exhaustive de la saturation d'absorption des nanotubes. De même, hormis dans le cadre de l'étude des absorbants saturables, la valeur maximale de l'absorption transitoire n'est jamais discutée. En outre, la méthode d'analyse spectrale par la méthode des moments nous permettra de dépasser le cadre habituel des études à énergie de sonde fixée en proposant une étude de la force d'oscillateur totale.

4.3.1 Étude du coefficient d'absorption à énergie fixée

Lorsque la variation relative de transmission $\Delta T/T_0$ atteint quelques dizaines de pourcents (ce qui est le cas sous forte excitation), cette grandeur n'est plus proportionnelle à la variation d'absorption $\Delta\alpha$:

$$\Delta\alpha(\tau)l' = -\ln\left(1 + \frac{\Delta T(\tau)}{T_0}\right) \neq -\frac{\Delta T(\tau)}{T_0} \quad \text{sauf si} \quad \frac{|\Delta T(\tau)|}{T_0} \ll 1 \quad (4.9)$$

Ainsi, contrairement à la majorité des études publiées sur le sujet, nous présenterons dans ce chapitre les courbes de saturation de l'absorption transitoire $\Delta\alpha$, ou de la force d'oscillateur intégrée de la transition. La figure 4.19 présente l'évolution du maximum de $\Delta\alpha$ (donc pour un retard pompe-sonde de l'ordre de 100 fs) en fonction du flux de photons incidents dans une configuration dégénérée sur S_{11} en échelle linéaire (a) et log-log (b). À basse intensité d'excitation, l'absorption transitoire est proportionnelle au flux de pompe (droite de pente 1 en échelle log-log). Pour une intensité supérieure à $3 \cdot 10^{13}$ photons.cm⁻², la dépendance en puissance est sous-linéaire.

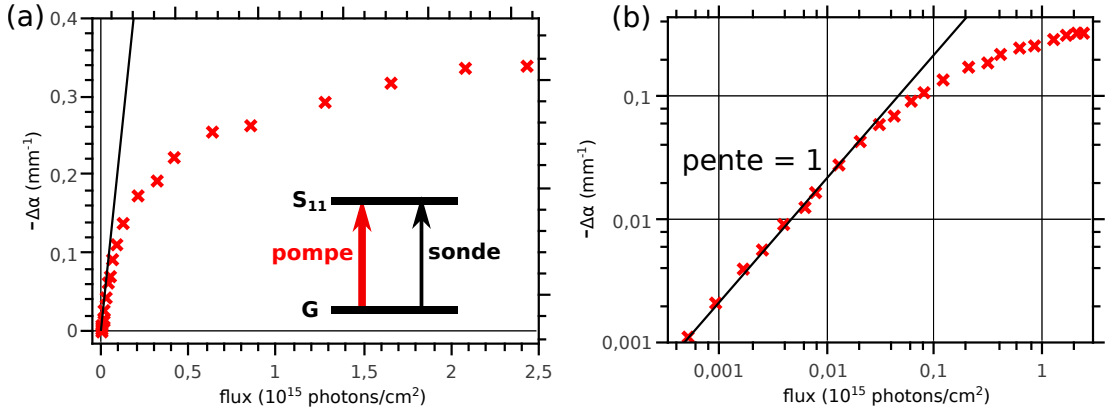


FIGURE 4.19 – Absorption transitoire à retard pompe-sonde nul en fonction du flux de photons de la pompe, en configuration dégénérée sur S_{11} , en échelle linéaire (a) ou log-log (b).

Cette dépendance en intensité lumineuse de $\Delta\alpha$ est souvent décrite par la relation 4.8. Cette égalité suppose que la seule contribution à l'absorption transitoire est de ces différents régimes d'excitation [145, 156].

un remplissage d'espace des phase. Remarquons que l'intensité de saturation I_s définit la pente aux faibles excitation ainsi que le seuil au delà duquel la dépendance en intensité devient sous-linéaire. La figure 4.20 présente deux ajustements de nos données par cette fonction. Les tirets longs bleus représentent un ajustement sans contrainte particulière. Nous voyons qu'il ne représente qu'approximativement le domaine sous-linéaire : la pente est surestimée pour une intensité de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ et sous-estimée au delà d'une intensité de 10^{15}cm^{-2} . Dans le domaine linéaire, cet ajustement sous-estime la pente (translation vers le bas en échelle log-log). La courbe en tirets courts verts présente un exemple d'un ajustement satisfaisant dans le domaine linéaire et dans le début du domaine sous-linéaire. Mais l'ajustement échoue à haute intensité car l'asymptote horizontale est rapidement atteinte et ne peut reproduire les données. Ainsi, il est impossible d'ajuster les données expérimentales sur l'ensemble de la gamme d'intensité d'excitation. La principale différence entre les données et cette fonction de saturation provient du comportement à haute intensité : expérimentalement, l'absorption transitoire continue de croître alors que une fonction usuelle de saturation (relation 4.8) mène à une asymptote horizontale plus marquée. Le fait de ne pas observer de plateau de saturation net de l'absorption transitoire est compatible avec des observations d'autres équipes [18, 142, 176].

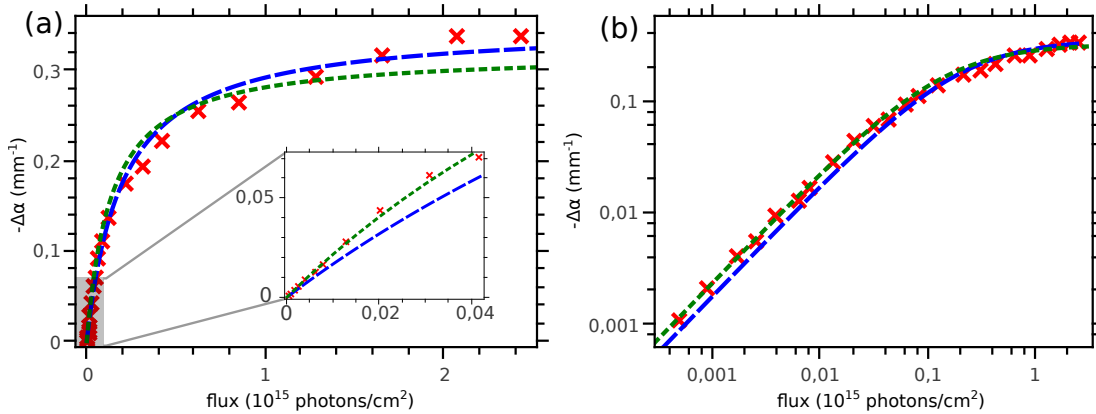


FIGURE 4.20 – Maximum de l'absorption transitoire en fonction du flux de photons de la pompe, en configuration dégénérée sur S_{11} . Ajustement par une fonction de saturation sur l'ensemble de la courbe (tirets bleus) ou optimisé dans le domaine des intensités inférieures à $10^{13} \text{ photons.cm}^{-2}$ (tirets courts verts).

Réduction de l'efficacité de la relaxation

La figure 4.21 présente la saturation de la transition S_{11} pour différentes énergies de **photon pompe**. D'un point de vue qualitatif, toutes ces courbes vérifient la même allure : linéarité à basse intensité, puis saturation. Mais elles diffèrent quantitativement par la valeur de la pente à l'origine (dont la signature en échelle log-log est une translation verticale) d'une part, et par la valeur de l'absorption transitoire à saturation d'autre part.

À faible puissance, la probabilité de créer un exciton par absorption d'un photon est

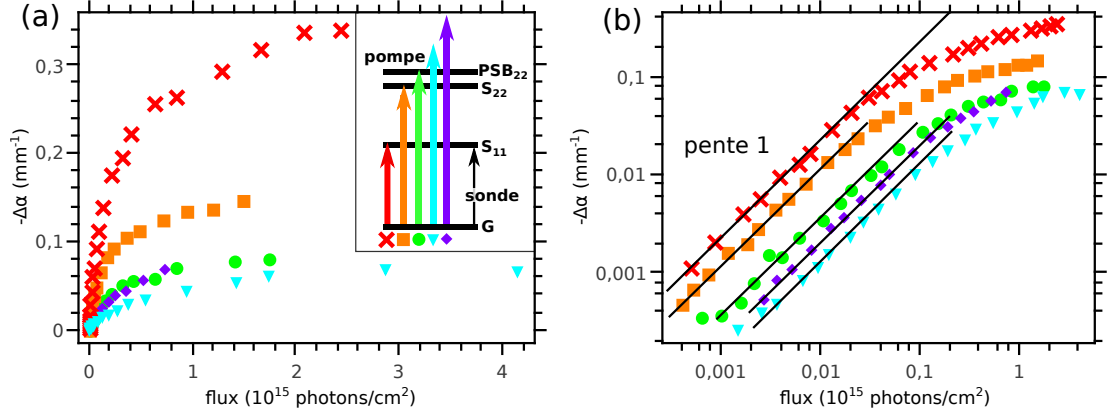


FIGURE 4.21 – Maximum d’absorption transitoire de S_{11} en fonction de l’intensité de pompe pour différentes excitations : 1,26 eV (croix rouges), 2,17 eV (carrés orange), 2,37 eV (ronds verts), 2,70 eV (triangles cyans) et 2,774 eV (losanges violets), en échelle linéaire (a) ou log-log (b).

proportionnelle au coefficient d’absorption à l’énergie du photon de pompe. Nous allons donc présenter les mêmes résultats en prenant comme abscisse le produit du flux de photons incidents I et du coefficient d’absorption de la pompe α_0^{pompe} . En régime d’absorption linéaire, le produit $I \cdot \alpha_0^{\text{pompe}}$ est proportionnel au nombre d’excitons créés à l’énergie de la pompe. Le fond d’absorption extrinsèque non négligeable hors résonance gêne l’estimation de α_0^{pompe} . Le spectre de PLE représente plus fidèlement l’absorption intrinsèque des nanotubes hors-résonance et est donc utilisée pour estimer cette absorption dans le cas des pompes à 2,37 eV, 2,70 eV et 2,774 eV, voir section 3.1.3. La figure 4.22 présente cette nouvelle représentation. Notons qu’en échelle log-log, appliquer un facteur de proportionnalité à l’abscisse revient à effectuer une translation horizontale. Malgré l’incertitude sur l’estimation de l’absorption de pompe, la majorité des courbes coïncident dans le domaine linéaire d’après la figure 4.22b, à comparer avec la figure 4.21b. Ainsi, dans le domaine linéaire, le coefficient d’absorption de la pompe gouverne la création d’excitons : pour un photon absorbé, le nombre d’exciton finalement créé dans la transition sondée S_{11} ne dépend pas de l’énergie du photon absorbé. Cette observation indique que dans ce régime d’excitation, les effets à N corps tels que la multiplication de porteurs ou l’EEA sont négligeables, au contraire du graphène où ces processus sont prépondérants, même à faible excitation [155]. Cette observation est en accord avec les études portant sur la photoluminescence des nanotubes sous faible excitation [19, 121, 177].

Pour des intensités d’excitation élevées, on observe une sous-linéarité du coefficient d’absorption à l’énergie de sonde de 1,26 eV pour toute énergie de photon pompe. Mais la valeur de l’absorption à saturation dépend de l’énergie de l’excitation. $|\Delta\alpha|$ de S_{11} à saturation est plus faible pour une excitation sur S_{22} (ne dépasse pas 0,16) que sur S_{11} (environ 0,34). Elle est encore plus faible pour une excitation hors résonance. La valeur de $|\Delta\alpha|$ représente une image de la population de S_{11} . Une saturation à différentes valeurs de $|\Delta\alpha|$ indique donc que la population de S_{11} n’est pas le paramètre expliquant

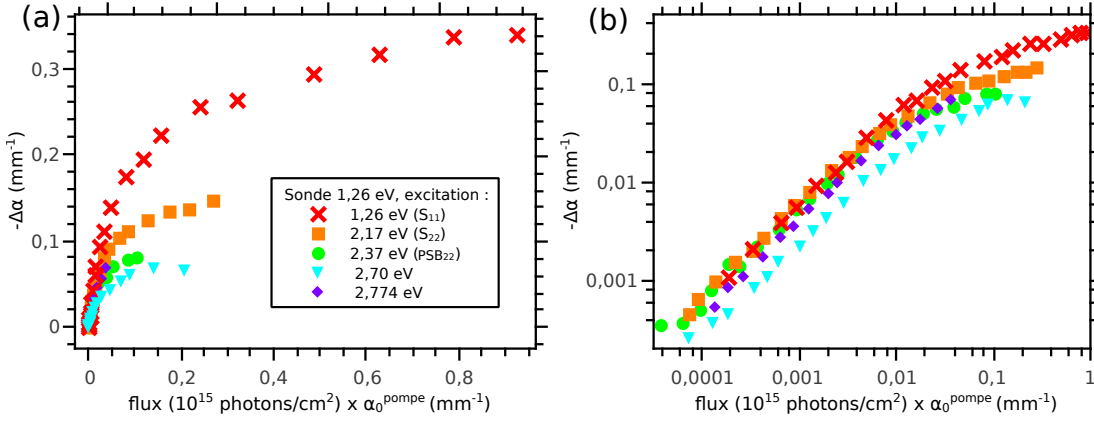


FIGURE 4.22 – Maximum d’absorption transitoire de S_{11} en fonction du produit de l’intensité et du coefficient d’absorption de la pompe pour différentes excitations, en échelle linéaire (a) ou log-log (b).

ces différences. L’origine de ces différentes valeurs à saturation est donc liée à la nature de l’excitation ou de la relaxation vers S_{11} .

Nous avons montré section 4.1.3 que la réduction de force d’oscillateur de S_{22} était négligeable, l’absorption transitoire dans ce domaine étant dominée par le décalage et l’élargissement de la transition. Nous montrerons section 4.5.2 que le décalage et l’élargissement de S_{22} ne dépassent pas quelques meV, valeurs trop faibles devant la largeur spectrale à mi-hauteur du faisceau pompe de 33 meV pour expliquer un facteur 2 sur les valeurs de plateaux de saturation de S_{11} . Une autre cause de limitation de la population excitonique est une efficacité moindre du processus de relaxation pour des intensités d’excitation élevées.

Les études de photoluminescence de nanotubes en micelles déposés sur substrat par Santos *et al.* ont mené à une observation similaire : sous excitation intense, la photoluminescence de l’état S_{11} sature à une valeur plus faible sous excitation de S_{22} que sous excitation à plus basse énergie sur PSB₁₁ [19]. Les auteurs ont interprété ce résultat par la création de défauts, induite par l’excitation à haute énergie, menant à une relaxation non radiative des porteurs (*laser-induced quenching sites*). Notons que ce comportement dépend de la nature des échantillons, Xiao *et al.* ont récemment montré que l’allure des courbes de saturation de PL de nanotubes suspendus en fonction de l’intensité d’excitation étaient indépendantes de la fréquence d’excitation [177]. Plusieurs caractéristiques des procédés physico-chimiques d’élaboration des échantillons en micelles peuvent servir de germes à la création de sites de quenching : la sonication permettant l’individualisation des nanotubes peut conduire à des défauts structuraux dans les nanotubes, le rendement de PL dépend des surfactants utilisés [178].

Pour finir, un processus plus intrinsèque aux nanotubes, l’annihilation exciton-exciton, est aussi envisageable pour expliquer cette réduction de l’efficacité de la relaxation sous forte excitation. À l’heure actuelle, les travaux expérimentaux et théoriques n’ont étudié l’annihilation exciton-exciton dans les nanotubes de carbone que dans le cas de collisions entre excitons S_{11} (c’est-à-dire pour une population en bas de bande). Mais ces collisions peuvent aussi intervenir entre porteurs hors-équilibre lors

de la relaxation depuis un niveau excité vers l'état S_{11} . Cet effet est une cause probable des pertes lors de la relaxation étant donné qu'il est un des éléments déterminant la relaxation de la population de S_{11} vers l'état fondamental. Par ailleurs, des travaux théoriques ont montré que les collisions étaient essentielles pour décrire la relaxation des porteurs photo-crées dans le graphène [155]. La prolongation de ces travaux théoriques, dépassant le cadre de cette thèse, permettrait alors d'estimer les conséquences des interactions entre excitons lors de la relaxation et d'en déduire l'influence de la densité excitonique sur l'efficacité de la relaxation.

Étude de l'absorption transitoire de S_{22}

La configuration où l'excitation est accordée sur S_{11} et la sonde sur S_{22} est moins documentée que les autres. Elle est pourtant particulièrement intéressante car la variation d'absorption au voisinage de S_{22} est uniquement due aux interactions coulombiennes entre excitons (conduisant à un décalage et un élargissement de la transition) et non au remplissage d'espace des phases car S_{22} n'est pas peuplée. Plusieurs équipes ont néanmoins observé une proportionnalité entre la transmission transitoire de S_{22} et la puissance de la pompe sur S_{11} [17,145] dans un régime d'intensité d'excitation restreint. Notre dispositif expérimental permettant d'étudier une large gamme de puissance de pompe, nous proposons figure 4.23 l'évolution du maximum d'amplitude de variation d'absorption à l'énergie de S_{22} en fonction de l'intensité de l'excitation pour différentes énergies de photon pompe. Remarquons que l'allure de ces courbes est analogue au cas d'une sonde sur S_{11} : linéaire à faible excitation puis sous-linéaire.

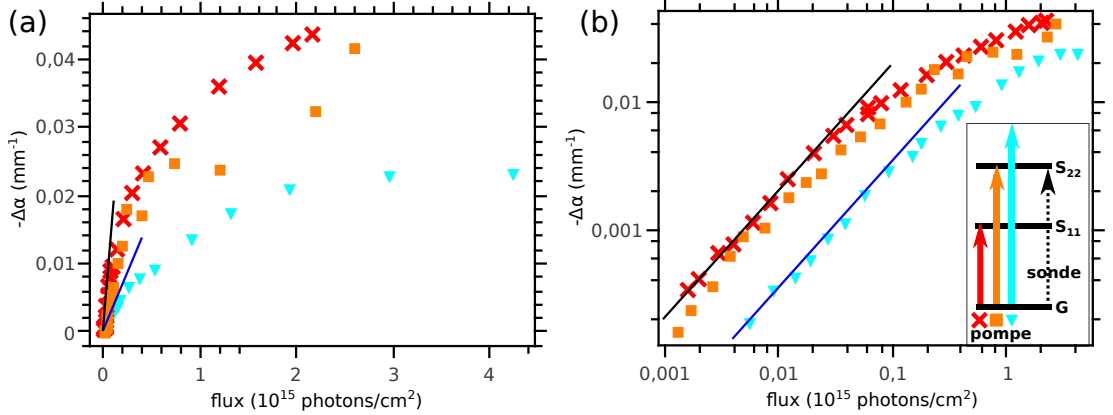


FIGURE 4.23 – Maximum d'absorption transitoire à 2,17 eV (S_{22}) en fonction de l'intensité de pompe pour différentes excitations : 1,26 eV (croix rouges), 2,17 eV (carrés orange) et 2,70 eV (triangles cyans), en échelle linéaire (a) ou log-log (b).

Il est notable de remarquer que pour une excitation suffisamment faible (inférieure à environ 10^{13} photons/ cm^2), les variations d'absorption de S_{22} et de S_{11} sont proportionnelles à l'excitation, et sont donc proportionnelles entre elles. Cette observation est un des résultats démontrant que l'absorption transitoire de S_{22} ne peut être causé par un peuplement de S_{22} par effet Auger entre excitons S_{11} . Ce fait déjà discuté section 4.1.1 nous permet de conclure que la variation d'absorption à longueur d'onde donnée au

voisinage de S_{22} est principalement due à la présence dans le nanotube d'excitons S_{11} .

Comme dans l'étude de l'absorption transitoire de S_{11} , la valeur de la pente du régime linéaire peut être étudiée en traçant l'absorption transitoire en fonction du produit $I \cdot \alpha_0^{\text{pompe}}$, voir figure 4.24. On observe que les courbes coïncident dans le régime linéaire indiquant que le nombre d'excitons dans le nanotube est bien déterminé par le coefficient d'absorption de la pompe. Ainsi, à basse puissance, la variation d'absorption à l'énergie centrale de la transition S_{22} est proportionnelle au nombre d'excitons créés dans le nanotube, sans dépendre de la voie d'excitation utilisée. Sous forte intensité, la forte diffusion de pompe en configuration dégénérée sur S_{22} induit un bruit de mesure important empêchant une discussion quantitative de l'amplitude maximale d'absorption transitoire de S_{22} .

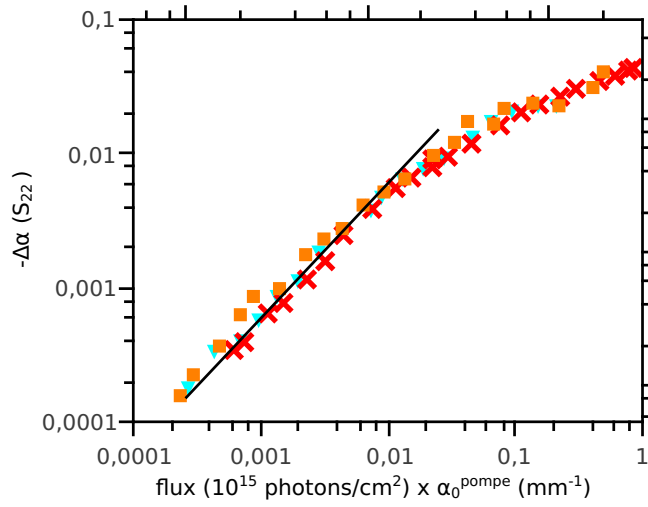


FIGURE 4.24 – Maximum d'absorption transitoire de S_{22} en fonction du produit de l'intensité et du coefficient d'absorption de la pompe pour différentes excitations en échelle log-log.

Pour finir, comparons les valeurs maximales de variation d'absorption $|\Delta\alpha|$ à l'absorption α_0 pour une sonde à 1,26 eV (S_{11}) et 2,17 eV (S_{22}). Ces valeurs maximales sont obtenues dans le cas d'une pompe résonnante avec S_{11} . Nous obtenons :

$$\left. \frac{|\Delta\alpha|}{\alpha_0} \right|_{\text{max}} (1,26 \text{ eV}) = 0,9 \quad \left. \frac{|\Delta\alpha|}{\alpha_0} \right|_{\text{max}} (2,17 \text{ eV}) = 0,25. \quad (4.10)$$

Ainsi, dans le cas d'une sonde accordée sur le centre de la transition S_{11} , le photoblanchiment par la pompe est quasiment total³. Mais cela ne signifie pas que le remplissage de S_{11} soit quasiment complet car le décalage spectral et l'élargissement de la transition apportent aussi une contribution notable à la variation d'absorption à énergie de photon sonde fixée.

3. $|\Delta\alpha|/\alpha_0$ proche de 1 n'est pas équivalent à $|\Delta T|/T_0$ proche de 1. Pour $|\Delta\alpha|/\alpha_0 = 0,9$ et $\alpha_0 = 0,38$, la variation relative de transmission est $\Delta T/T_0 = 0,41$ d'après $\Delta\alpha(\tau)l' = -\ln\left(1 + \frac{\Delta T(\tau)}{T_0}\right)$ (relation 3.13).

4.3.2 Saturation de la force d'oscillateur

Cette section porte sur l'étude de la réduction de la force d'oscillateur de la transition et non plus seulement de la variation du coefficient d'absorption à énergie fixée. Cette approche originale, permise par l'analyse des spectres par la méthode des moments, permet de s'affranchir des effets de décalage et d'élargissement. Nous pourrions alors relier le photoblanchiment de la transition S_{11} à une estimation de la densité d'excitons à saturation, ainsi qu'étudier les processus physiques impliqués dans la saturation.

La mesure de cartes complètes $\Delta\alpha(\tau, \hbar\omega)$ permettant une analyse spectrale a été effectuée pour des excitations à 1,26 eV (centré sur S_{11}) d'intensité de $2, 0.10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $3, 2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et $1, 6.10^{15} \text{ cm}^{-2}$; à 2,17 eV (centré sur S_{22}) d'intensité $2, 3.10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et $2, 1.10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ainsi qu'à 2,774 eV à une intensité de $1, 5.10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Pour estimer si ces intensités d'excitation correspondent au régime dit linéaire ou sous-linéaire, la figure 4.25 présente de nouveau $\Delta\alpha$, variation d'absorption à énergie de sonde fixée à 1,26 eV en fonction de l'intensité d'excitation (comme figure 4.21). L'intensité d'excitation de chaque carte complète est repérée par une flèche, sa couleur représentant l'énergie de photon pompe. Ainsi, pour chaque énergie de pompe, une carte a été mesurée dans le régime dit linéaire.

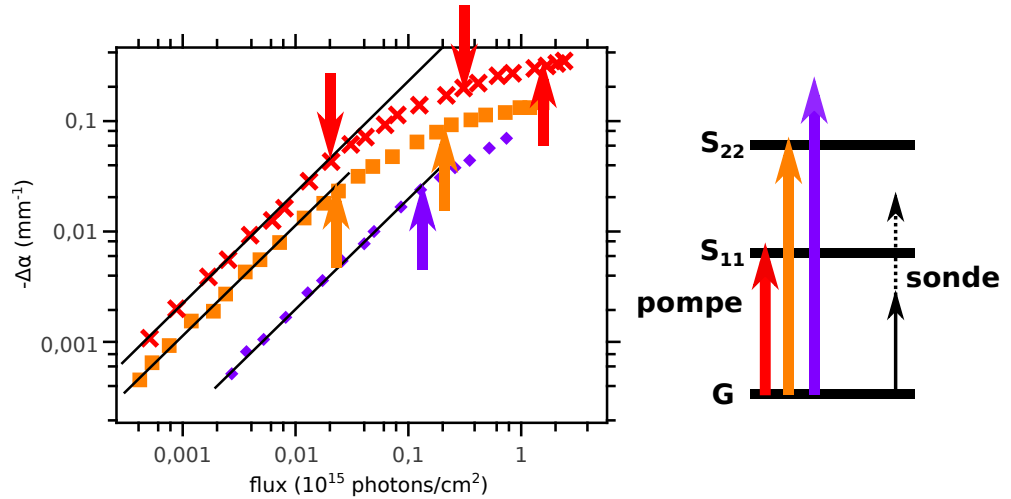


FIGURE 4.25 – Superposées aux données de $\Delta\alpha$ à l'énergie centrale de S_{11} , les flèches représentent les différentes excitations pour lesquelles des SAT au voisinage de S_{11} ont été acquis. La couleur des flèches est liée à la fréquence d'excitation.

Les valeurs de l'amplitude maximale de la variation de force d'oscillateur de S_{11} extraites des SAT sont reportées sur la figure 4.26a. La courbe noire correspond à une fonction de saturation (voir relation 4.8) passant par le point de mesure pour une excitation de S_{11} sous faible intensité (dans le régime linéaire). Les points expérimentaux à plus forte excitation se situent nettement sous cette courbe modèle tendant vers 1 dans la limite des fortes intensités. La valeur maximale observée est de :

$$\frac{|\Delta f|}{f_0}(S_{11}) = 0,45. \quad (4.11)$$

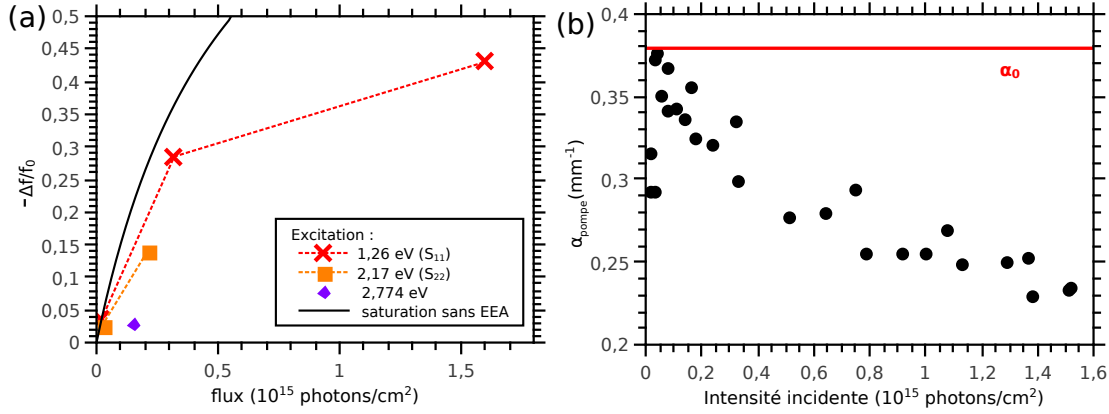


FIGURE 4.26 – (a) Valeurs de variation relative de force d’oscillateur de S_{11} déduites de l’analyse des SAT (symboles), comparaison avec une courbe de saturation sans annihilation exciton-exciton (ligne noire). (b) Mesure directe de l’absorption du faisceau pompe centré sur S_{11} .

Ainsi, notre dispositif expérimental permet de réduire de moitié la force d’oscillateur de la transition S_{11} des nanotubes de carbone. Pour confirmer cette valeur obtenue à l’aide de la méthode des moments, nous allons présenter le résultat d’une expérience plus directe. L’ensemble des mesures d’absorption sous forte intensité présentées dans ce manuscrit ont été acquises par détection synchrone, méthode permettant notamment d’extraire de très faibles variations. Mais des variations relatives de force d’oscillateur de plusieurs dizaines de pourcents sont *a priori* observables par une mesure directe d’absorption. L’absorption directe du faisceau pompe par l’échantillon a donc été aussi évaluée en mesurant la puissance du faisceau pompe avant et après l’échantillon en l’absence de faisceau sonde. Une cuve contenant de l’eau a servi de référence. La largeur spectrale à mi-hauteur du faisceau pompe est de 33 meV, soit environ de la largeur de la transition S_{11} . Ainsi, la variation de transmission du faisceau pompe dans cette mesure est principalement due à la variation de force d’oscillateur, contrairement aux mesures d’absorption de la sonde effectuées sur un domaine spectral d’environ 1 meV, donc plus sensible au décalage de la transition.

La figure 4.26 présente l’évolution du coefficient d’absorption α_{pompe} du faisceau pompe en fonction de l’intensité incidente. Malgré le bruit de mesure important, on observe une diminution du coefficient d’absorption d’environ 40%. Cette valeur est compatible avec la valeur de réduction de force d’oscillateur maximale déduite de l’analyse spectrale des SAT. Cette valeur est aussi en accord avec une mesure effectuée dans des conditions similaires dans le cadre de l’étude des absorbants saturables à base de nanotubes [173].

Pour finir, remarquons que la variation relative de la force d’oscillateur intégrée $\Delta f/f_0$, de l’ordre de 45%, est deux fois plus faible que $\Delta\alpha/\alpha_0$, variation relative d’absorption à énergie fixée à 1,26 eV, correspondant au centre de la transition S_{11} , au maximum de 90%. Les contributions de décalage et d’élargissement sont donc des corrections importantes à la variation d’absorption à énergie fixée, d’où l’intérêt de l’analyse spectrale complète par la méthode des moments.

Estimation de la densité de saturation

La connaissance de la variation de force d'oscillateur totale de la transition permet alors une estimation de la densité de saturation n_s dans le nanotube, impossible à partir de la valeur de variation d'absorption à une seule énergie. En effet, la relation 4.8 reliant variation d'absorption et le rapport n/n_s n'est valide que si la variation de force d'oscillateur est la seule contribution à $\Delta\alpha$. Comme le décalage et l'élargissement y contribuent, il faut estimer la réduction de force d'oscillateur de la transition, possible à partir des SAT grâce à la méthode des moments. Ainsi, dans le cadre d'une approximation linéaire, la densité d'exciton à saturation est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{n}{n_s} \quad (4.12)$$

Dans le but d'obtenir une estimation de la densité de saturation, il faut évaluer la densité d'excitons n par une autre relation. Dans la limite des faibles excitations, la densité d'excitons s'exprime simplement à partir de la section efficace σ et de l'intensité d'excitation I par la relation $n = \sigma.I$. Pour une excitation de S_{11} d'intensité $I = 2.10^{13}$ photons.cm⁻² (dans le régime linéaire) et une section efficace de 10^{-12} cm².μm⁻¹ (voir section 3.1.4), nous obtenons une densité d'excitons $n = \sigma.I = 20$ exciton.μm⁻¹. Ensuite, la réduction de force d'oscillateur de $\Delta f/f_0 = -0,035$ à cette intensité d'excitation donne une estimation de la densité de saturation :

$$n_s = -\frac{n}{\Delta f/f_0} = 570 \text{ excitons.}\mu\text{m}^{-1} \quad (4.13)$$

Compte tenu des incertitudes sur la détermination du flux de photons et de la section efficace, cette valeur de densité de saturation correspond avec un remplissage de deux excitons par cellule élémentaire d'un nanotube (6,5) (de cellule élémentaire de 4 nm de long).

Valeurs extrêmes des densités d'excitons

Maintenant que la densité de saturation est connue, la relation 4.12 permet d'estimer la densité d'excitons pour différentes intensités d'excitation. Sous l'hypothèse que la relation 4.12 est encore valable sous forte excitation (ce qui est contestable car la variation de force d'oscillateur comprend aussi des contributions non-linéaires en densité, voir section 2.2.3), estimons la densité d'excitons pour des intensités d'excitation de $3,2.10^{14}$ cm⁻² et $1,6.10^{15}$ cm⁻². Des valeurs respectives des variations relatives de force d'oscillateur de -0,34 et -0,45 correspondent alors à des densités d'excitons de 195 et 260 excitons.μm⁻¹. Des densités d'excitons si élevées sont compatibles avec l'importance de l'annihilation exciton-exciton dans la relaxation des excitons.

Nous pouvons aussi vérifier si le nombre d'excitons dans les nanotubes dans le cas d'une faible excitation est suffisant pour que la relaxation soit déterminée par l'annihilation exciton-exciton (EEA). La figure 4.27 présente la dynamique de relaxation de $\Delta f/f_0$ de la transition S_{11} pour une excitation de 2.10^{13} photons.cm⁻². L'échelle de temps est trop restreinte pour estimer la qualité de l'accord entre la dynamique et une loi de puissance attendue pour une relaxation par EEA. Toutefois, la pente maximale

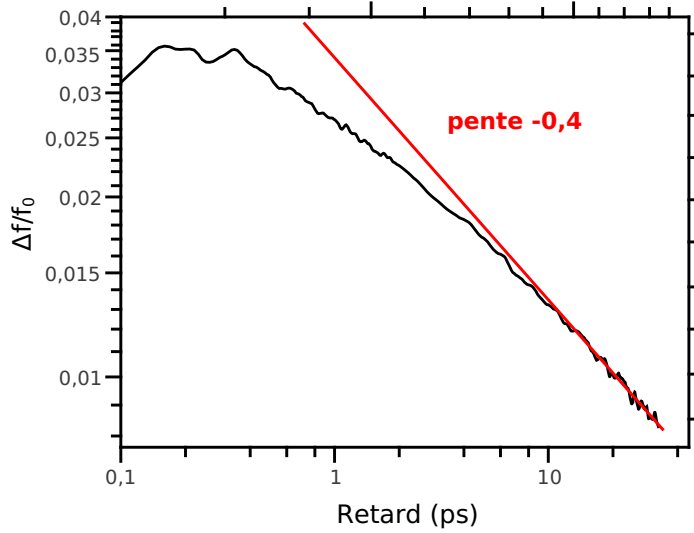


FIGURE 4.27 – Dynamique de relaxation de la force d'oscillateur de S_{11} pour une excitation de S_{11} à $2 \cdot 10^{13}$ photons.cm $^{-2}$ en échelle log-log.

de la représentation log-log de la courbe de -0,4 est proche de la valeur attendue pour une réaction limitée par la diffusion à 1D.

La valeur maximale de la densité d'excitons aux retards faibles dans cette configuration a déjà été estimée à $n_{\max} = 20$ excitons. μm^{-1} . La valeur minimale de réduction de force d'oscillateur de $|\Delta f|/f_0 = 0,008$ pour un retard de 30 ps correspond à une densité inférieure à 5 excitons. μm^{-1} , soit environ une moyenne de deux excitons par nanotubes considérant leur longueur moyenne de 400 μm . Cette valeur ne permet malheureusement pas de confirmer si le nanotube est effectivement peuplé par plusieurs excitons ou non dans la mesure où l'estimation de la densité est entachée d'une forte incertitude. Ainsi, nos résultats ne permettent pas de se placer avec certitude dans un régime où le nombre moyen d'excitons par nanotube est inférieur à 1. Une approche, dépassant le cadre de ce manuscrit, est envisageable pour lever cette indétermination. La mesure de dynamiques de relaxation sous faible excitation pour une large gamme de retards pompe-sonde permettrait d'observer un écart à la loi de puissance aux temps longs si le rapport signal à bruit est suffisant. Cette étude permettrait alors d'éclairer la relaxation non radiative des excitons dans les nanotubes (autres que par EEA) qui n'est pas encore bien comprise. Plusieurs processus sont envisagés impliquant notamment l'état triplet de l'exciton [157] ou l'émission de phonons depuis un état excitonique localisé [179, 180].

4.3.3 Rôle de l'annihilation exciton-exciton

Le remplissage d'espace des phases ne suffit pas à expliquer la saturation de la force d'oscillateur des nanotubes. L'annihilation exciton-exciton a déjà été évoquée pour expliquer la sous-linéarité de l'absorption transitoire sous forte excitation. Cette approche a notamment été quantitative dans le cadre de l'étude la saturation de la

photoluminescence des nanotubes [136, 181, 182]. Il est possible de décrire l'évolution de la densité linéique d'excitons pour des retards pompe-sonde faibles par la relation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \sigma(n(t)) \cdot G(t) - \frac{A}{2} \cdot n^2(t). \quad (4.14)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à la création d'excitons par absorption de photons pompe. Il fait intervenir la section efficace d'absorption dépendant de la saturation $\sigma(n(t)) = \sigma_0 \cdot (1 - \frac{n(t)}{n_s})$, homogène à une surface par unité de longueur, σ_0 étant la section efficace d'absorption sous faible intensité. $G(t)$ est le nombre de photons incidents par unité de temps et par unité de surface, relié en régime impulsionnel au nombre de photon par impulsion et par unité de surface I par $I = \int G(t)dt$. Le deuxième terme représente la contribution de l'annihilation exciton-exciton. Nous avons vu dans la partie 4.2 que lorsque la diffusion limitait la fréquence des collisions, le taux de réaction effective, noté ici $A/2$, dépendait du temps. Mais ce comportement limite n'est pas atteint pour des retards pompe-sonde inférieurs à la picoseconde, nous pouvons donc dans cette section focalisée sur les retards pompe-sonde faibles supposer A constant. Le facteur $1/2$ correspond à supposer que l'exciton promu dans un état excité par EEA relaxe rapidement vers l'état S_{11} . Nous négligerons de même dans cette gamme de temps l'influence d'une recombinaison linéaire proportionnelle à la densité (qu'elle soit radiative ou non-radiative) car le processus EEA domine la relaxation d'après la section 4.2. La résolution analytique de cette équation est simple en régime permanent. Mais il faut procéder à une résolution numérique dans le cas d'une excitation impulsionnelle. L'équation différentielle 4.14 est alors discrétisée de la manière suivante :

$$n(t + \Delta t) = n(t) + \Delta t \cdot [\sigma_0 \cdot (1 - \frac{n(t)}{n_s}) \cdot G(t) - \frac{A}{2} \cdot n^2(t)] \quad (4.15)$$

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la réponse instrumentale du dispositif était bien représentée par une gaussienne de durée caractéristique $w = 0,11$ ps. Le flux de photons $G(t)$ s'écrit alors :

$$G(t) = \frac{I}{w\sqrt{2\pi}} \cdot \exp(-\frac{t^2}{2w^2}). \quad (4.16)$$

La section efficace d'absorption de la pompe est estimée à $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \mu\text{m}^{-1}$ d'après la section 3.1.3. Il suffit alors d'itérer la procédure de l'équation 4.15 pour obtenir l'évolution temporelle de la densité $n(t)$ et son maximum n_{max} . Puis sous l'hypothèse d'une proportionnalité entre la variation d'absorption et la densité d'excitons, nous calculons $\Delta f_{\text{max}}/f_0 = -n_{\text{max}}/n_s$. La figure 4.28 présente des simulations de l'évolution du maximum d'amplitude de la réduction de force d'oscillateur en fonction de l'intensité d'excitation I pour $n_s = 570 \mu\text{m}^{-1}$.

Des simulations sont présentées pour des valeurs de A de 0 à $0,1 \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$. Plus A est grand, plus l'annihilation exciton-exciton limite le taux de création d'exciton à haute intensité. Les données expérimentales sont bien encadrées par les courbes jaune et vert foncé correspondant respectivement à $A = 0,005 \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ et $A = 0,015 \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$. On peut donc estimer le paramètre Auger à :

$$A = (9 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m} \quad (4.17)$$

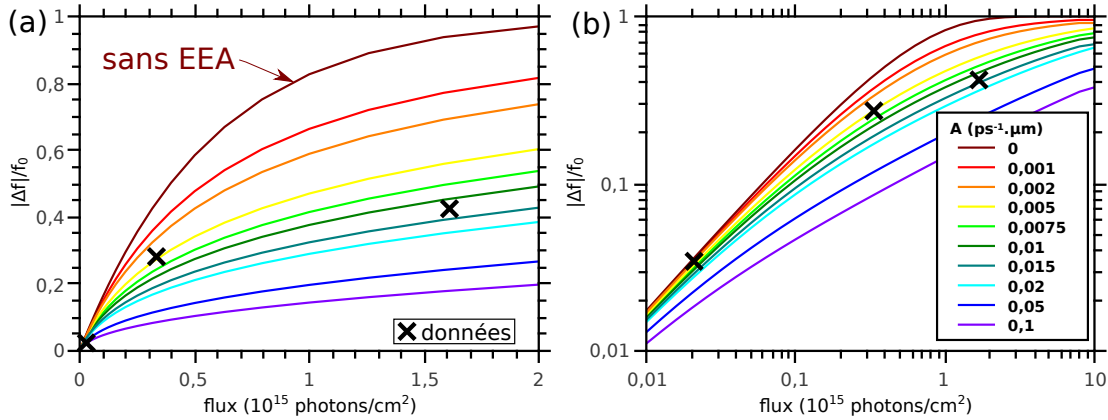


FIGURE 4.28 – Simulation d’absorption transitoire d’après l’équation 4.15 pour différentes valeurs de A (lignes), comparaison aux données de réduction de force d’oscillateur de S_{11} dans le cas d’une pompe sur S_{11} (croix noires), en échelle linéaire (a) et log-log (b).

Les estimations théoriques de ce coefficient vont de 0,16 à 0,6 $\text{ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ [69, 161]. Ce coefficient dépend fortement de l’intensité de l’interaction coulombienne, responsable des collisions. Théoriquement, cette dépendance peut s’exprimer à l’aide de l’énergie de liaison excitonique (car elle contient l’information sur la force des interactions) à l’aide de la relation $A \propto E_b^3$ [69]. La valeur de 0,6 $\text{ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ correspond à un calcul avec une énergie de liaison de 300 meV. Dans le cas d’une énergie de liaison de 350 meV estimée dans le cas de nanotubes (6,5) en micelles, on obtient une valeur de 1 $\text{ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$, soit 100 fois plus que notre estimation expérimentale.

Comparons maintenant notre évaluation du coefficient Auger à d’autres estimations expérimentales. Certaines expériences de photoluminescence [181, 183] et de spectroscopie pompe-sonde [176] ont conduit à des estimations du coefficient Auger de 0,6 à 1,6 $\text{ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$, proche des estimations théoriques. Mais plusieurs expériences pompe-sonde récentes conduisent à des valeurs inférieures. Par exemple, Lüer *et al.* estiment le coefficient Auger à $10^{-2} \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ pour un retard pompe-sonde de 1 ps (soit au début de la relaxation, donc dans des conditions similaires à notre étude portée sur des retards pompe-sonde proches de 0,3 ps) [66]. L’analyse des données de Harrah *et al.* permet d’obtenir une valeur de $2 \cdot 10^{-2} \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ pour un retard pompe-sonde de 1 ps [175]. Ces deux études, effectuées dans des conditions expérimentales similaires, sont en accord avec notre estimation. Ainsi, l’estimation du coefficient Auger par des expériences de spectroscopie pompe-sonde donne des valeurs près de 100 fois plus faibles que les estimations théoriques [69, 161].

Avant de proposer une interprétation de ce désaccord important entre valeurs expérimentales et théoriques, présentons une observation effectuée par Yuma *et al.* (voir son manuscrit de thèse page 83 [159]). L’ajustement d’un ensemble de dynamiques de relaxation de l’absorption transitoire de S_{11} nécessite un coefficient Auger décroissant en fonction de l’intensité d’excitation. La valeur absolue du coefficient Auger n’est pas précisée mais la valeur du coefficient est diminuée d’un facteur 10 pour une augmentation de l’excitation de 10^{12} cm^{-2} (où les auteurs estiment la densité excitonique moyenne

à $2 \mu\text{m}^{-1}$) à $8.10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (environ $50 \mu\text{m}^{-1}$). Ainsi, le coefficient Auger décroît en fonction de la densité d'excitons.

En s'appuyant sur cette dernière remarque, proposons une hypothèse pour réconcilier d'une part, les valeurs expérimentales récentes de spectroscopie pompe-sonde, et d'autre part, les valeurs théoriques conduisant à un coefficient Auger 100 fois plus important. Un facteur négligé dans ces estimations théoriques est l'écrantage des interactions coulombiennes par les paires électron-trou présentes dans le nanotube (sous forme de paires liées ou bien de paires libres, l'écrantage des paires libres étant *a priori* plus efficace). Ces calculs sont donc mis en défaut à forte densité excitonique où l'écrantage par les excitons doit mener à une réduction de l'efficacité des collisions, et donc à une diminution du coefficient A . En supposant valide l'expression de A dépendant du cube de l'énergie de liaison [69], un rapport 100 dans le coefficient Auger correspond à une diminution d'un facteur environ quatre de l'énergie de liaison excitonique. Donc les différentes estimations de A sont compatibles si sous forte excitation, il est possible de réduire d'un facteur 4 l'énergie de liaison. Pour estimer la vraisemblance de cette diminution, comparons cette valeur à celle issue d'un calcul *ab initio* dans le cas d'un dopage par des trous [88]. Pour une densité de trous de $600 \mu\text{m}^{-1}$, l'énergie de liaison est réduite d'un facteur 4. Nous avons estimé la densité maximale d'excitons à plusieurs centaines par micron, soit du même ordre de grandeur que la densité de trou prise en compte dans ces calculs de Spataru. Ainsi, une réduction d'un facteur 4 de l'énergie de liaison due à l'écrantage des interactions coulombiennes est vraisemblable et permet de réconcilier les estimations expérimentales et théoriques du coefficient Auger.

En conclusion, la bonne reproduction de l'allure de la courbe expérimentale ainsi qu'un ordre de grandeur du coefficient Auger compatible avec les estimations théoriques et d'autres estimations expérimentales permet d'envisager que l'annihilation exciton-exciton est le phénomène expliquant la saturation de l'absorption transitoire des nanotubes sous forte excitation. La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques suggère que l'écrantage des interactions coulombiennes par les paires électron-trou est un paramètre à prendre en compte en vue d'une analyse plus avancée de la limitation du nombre d'excitons dans les nanotubes de carbone.

Bilan de la saturation

L'analyse spectrale de l'absorption transitoire par la méthode des moments permet pour la première fois d'étudier la densité de saturation de la force d'oscillateur des nanotubes de carbone. L'analyse de l'absorption transitoire en fonction de l'intensité de saturation montre que le remplissage de bande n'est pas le seul effet limitant le nombre d'excitons dans les nanotubes. L'annihilation exciton-exciton permet d'interpréter l'allure de la courbe de saturation. Le coefficient Auger alors estimé est compatible avec les estimations théoriques en prenant en compte l'écrantage des interactions coulombiennes.

4.4 Interactions intrasousbandes

La méthode des moments nous a permis d'extraire les dynamiques associées à trois grandeurs décrivant les transitions excitoniques des nanotubes de manière phénoméno-

logique : force d'oscillateur f , énergie moyenne E , largeur Γ . Dans cette partie, l'analyse de ces résultats nous permettra de d'étudier les interactions entre excitons S_{11} dans les nanotube de carbone. Nous commencerons par présenter quelques résultats significatifs concernant l'étude de ces interactions dans des nanostructures bidimensionnelles à partir de mesures similaires. Puis nous présenterons les résultats de notre étude sur les interactions dans les nanotubes de carbone et les comparerons aux résultats théoriques développés chapitre 2.

4.4.1 Contexte

Pour interpréter la réduction de force d'oscillateur Δf , le décalage ΔE et l'élargissement $\Delta\Gamma$, nous allons nous appuyer sur des études portant sur les non-linéarités excitoniques dans les semi-conducteurs bidimensionnels. De nombreux groupes ont mesuré des spectres d'absorption transitoire de simples ou multi-puits quantiques [103, 134, 139, 140]. Présentons un exemple représentatif de ces résultats. La figure 4.29 présente des spectres d'absorption de puits quantiques pour différentes intensités d'excitation [103]. Ces spectres comprennent deux résonances, celle à plus basse énergie correspond à l'exciton formé à partir du trou lourd (HH pour *Heavy Hole*), l'autre correspondant à l'exciton formé à partir du trou léger (LH pour *Light Hole*). On note une similarité avec le cas des nanotubes : ces spectres présentent aussi une réduction de force d'oscillateur ($\Delta f < 0$), un décalage vers le bleu ($\Delta E > 0$) et un élargissement des raies excitoniques sous excitation intense. La figure 4.29b montre que ces variations sont de même signe que dans le cas des nanotubes et que ΔE et Δf sont proportionnels dans ce régime d'excitation.

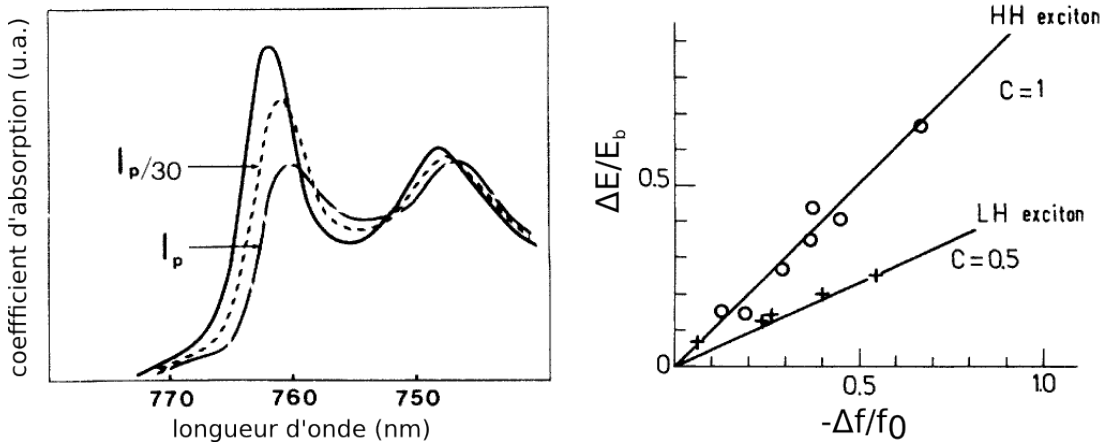


FIGURE 4.29 – Spectre d'absorption de puits quantiques à l'équilibre (ligne continue) et sous deux puissances d'excitation différentes (tirets courts et longs). Représentation du décalage de la transition excitonique $\Delta E/E_b$ en fonction de la variation relative de force d'oscillateur $-\Delta f/f_0$, tiré de [103].

Dans le même temps, plusieurs équipes ont modélisé l'influence de la présence d'excitons dans un système bidimensionnel sur la force d'oscillateur, l'énergie et la largeur de la transition excitonique effectivement peuplée [23, 24, 97]. Les interactions intra-

sousbandes entre excitons permettent d'expliquer ces différents effets. Un des résultats est le fait que dans le cas des premières résonances excitoniques HH et LH, l'écrantage des interactions (responsable d'un décalage vers le rouge du gap en l'absence d'autres effets) ne suffit pas à compenser le décalage vers le bleu des transitions excitoniques sous l'effet des interactions entre charges constituant les excitons.

Cas des nanotubes de carbone

Peu d'études expérimentales ont relié le spectre d'absorption hors-équilibre des nanotubes de carbone aux interactions intrasousbandes entre excitons. Nguyen *et al.* ont étudié la réponse optique non-linéaire de la transition S_{11} par spectroscopie de saturation en régime permanent [22]. Une réduction de force d'oscillateur et un élargissement de la transition ont été observés, en accord avec l'adaptation au cas unidimensionnel des calculs développés pour les systèmes bidimensionnels. Ces données n'ont pas permis d'observer de décalage, pourtant censé être du même ordre de grandeur que l'élargissement (voir section 2.2). L'encombrement spectral dû aux nombreuses espèces chirales de l'échantillon a vraisemblablement masqué la signature de ce décalage. Dans ce contexte, la qualité du tri de nos échantillons nous permet d'observer un décalage spectral dans les spectres d'absorption transitoire.

En ce qui concerne les études théoriques, citons par exemple une équipe ayant développé un calcul plus avancé que le calcul de Nguyen *et al.* qui négligeait notamment l'écrantage. Spataru et Léonard ont étudié les conséquences du dopage sur le spectre d'absorption des nanotubes de carbone [88]. Le résultat principal est que le dopage par des porteurs libres conduit à une réduction de l'énergie du gap, résultat attendu, mais que cette réduction ne suffit pas à compenser totalement l'augmentation de l'énergie des niveaux excitoniques. Ces calculs montrent que l'énergie des transitions excitoniques S_{11} et S_{22} est augmentée en cas de dopage à une densité de trous très élevée de $0,6 \text{ nm}^{-1}$. La question se pose alors du sens de variation des transitions excitoniques en fonction de la densité d'excitons, cadre de l'étude qui suit.

4.4.2 Limite aux faibles densités

En présence d'une densité de population transitoire $n(t)$ dans la bande S_{11} , les paramètres Δf , ΔE et $\Delta \Gamma$ sont des fonctions de $n(t)$. Mais leur dépendance en densité n'est pas *a priori* linéaire, sauf vraisemblablement dans la limite des densités excitoniques faibles. Une manière simple de comparer la relaxation des différents paramètres, sans connaître précisément la densité n , est de représenter un paramètre en fonction d'un autre. Comme la variation de force d'oscillateur de S_{11} est une image directe de sa densité de population $n(t)$ (du fait du remplissage d'espace des phases), nous présenterons les différents paramètres en fonction de $\Delta f/f_0$. De plus, Δf est le paramètre le plus fiable car il correspond à l'ordre le plus bas de la méthode des moments.

Présentation de la démarche

Détaillons la démarche sur la figure 4.30 représentant le décalage spectral de la transition S_{11} en fonction de sa variation de force d'oscillateur dans le cas d'une pompe

accordée sur S_{22} , de flux $2,3 \cdot 10^{13}$ photons.cm $^{-2}$. Rappelons que pour compenser précisément le chirp, une interpolation des dynamiques en pas de 10 fs a été effectuée (voir section 3.3.1). Les dynamiques obtenues par intégration spectrale présentent donc aussi un pas de 10 fs. Pour information, une représentation des pas de temps associés aux données brutes a été superposée à cette courbe (pas de 50 fs jusqu'à environ 3 ps, puis pas de 500 fs). Le retard $\tau = 0$ est défini comme le retard correspondant au maximum de la réponse instrumentale. Aux retards négatifs, la courbe évolue au voisinage du point $(\Delta f/f_0, \Delta E)=(0,0)$ correspondant au système avant l'interaction avec la pompe. Puis dans un intervalle de l'ordre de 0,4 ps (correspondant à la durée de la corrélation croisée des impulsions pompe et sonde), la courbe se dirige rapidement vers le point d'amplitude maximum $(-0,026, 0,6 \text{ meV})$. Après cette interaction, les deux paramètres relaxent vers l'équilibre de plus en plus lentement.

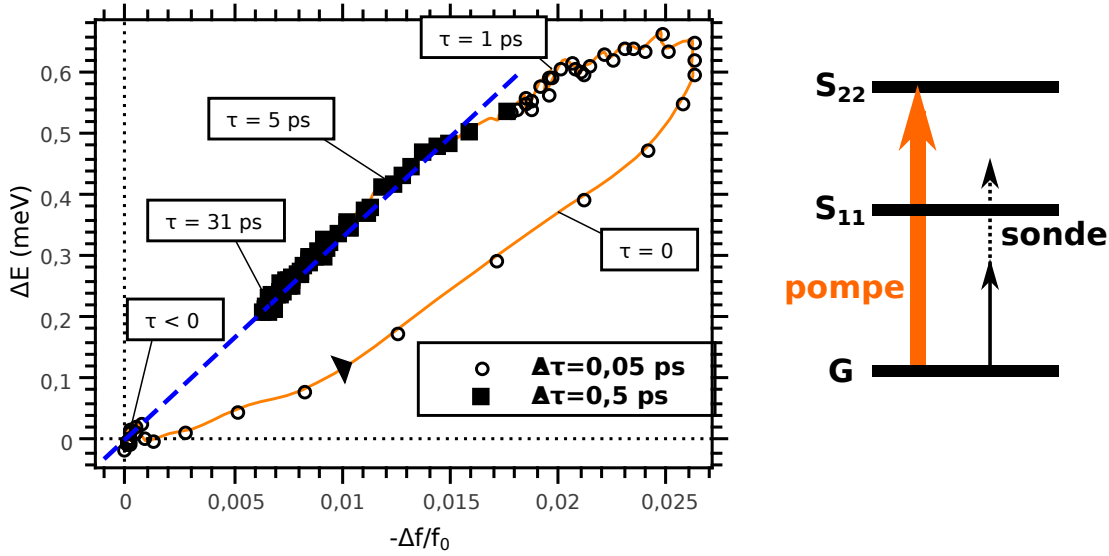


FIGURE 4.30 – Évolution pour la transition S_{11} de la variation d'énergie ΔE en fonction de la variation de force d'oscillateur $\Delta f/f_0$ dans le cas d'une excitation sur S_{22} (courbe orange). Asymptote à cette courbe aux temps longs d'équation $\Delta E(\text{meV}) = -33 \cdot \Delta f/f_0$ (tirets bleus). Les symboles noirs représentent le pas en retard pompe-sonde des données brutes.

La partie de la courbe correspondant à l'interaction avec l'impulsion pompe est sujette à caution du fait de la procédure de traitement des données. Ces données sont obtenues en intégrant les SAT à un retard fixé, mais celui-ci est entaché d'une incertitude. En effet, le pas minimal entre les points expérimentaux est de 0,05 ps. De plus, la procédure de compensation de vitesse de groupe du faisceau sonde induit une incertitude de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes sur ce retard (voir section 3.3.1). Au voisinage du retard nul, l'absorption transitoire varie d'environ 25% pour une variation de retard de 50 fs, ce qui donne une évaluation de l'incertitude. En revanche, cette variation est négligeable devant le bruit pour des retards supérieurs à 1 ps. Notons aussi que la relaxation des excitons dans S_{11} et leur thermalisation sont plus rapides que la durée de la corrélation des impulsions, ces processus sont donc achevés pour des

retards supérieurs à 1 ps. Nous nous concentrerons donc sur ce domaine temporel.

Finalement, remarquons que pour des retards suffisamment grands la courbe semble avoir une droite pour asymptote (tirets bleus). Cette proportionnalité entre la variation de force d'oscillateur et le décalage spectral suggère donc que dans ce régime ces deux paramètres sont aussi proportionnels au taux d'occupation des bandes de la transition S_{11} .

Résultats

Appliquons la représentation de la figure 4.30 aux données correspondant aux différentes puissances d'excitation et aux différentes énergies de photon pompe (résonances S_{11} et S_{22} , et hors résonance). Pour plus de clarté, la figure 4.31 présente ces résultats seulement pour des retards supérieurs à environ 1 ps. Les courbes en noir/gris correspondent à des excitations de S_{11} , celles en rouge/orange à des excitation de S_{22} et la courbe violette à une excitation à haute énergie. Le principal enseignement est que le décalage spectral est positif à tout retard quelle que soit l'excitation (énergie de photon, intensité). Pour des retards suffisamment longs, remarquons que chaque courbe tend vers la même asymptote. La nature de l'excitation n'a donc pas d'influence sur le rapport entre variation de force d'oscillateur et décalage spectral aux temps longs.

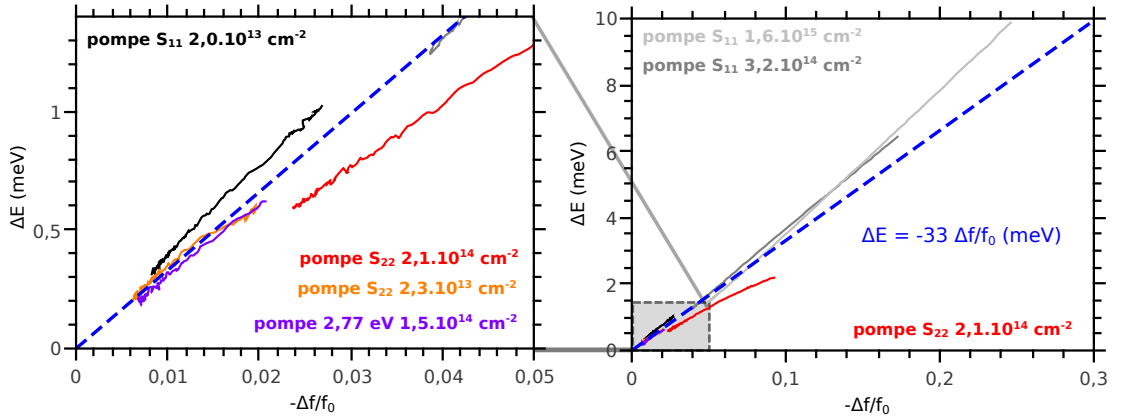


FIGURE 4.31 – Évolution pour la transition S_{11} de la variation d'énergie ΔE en fonction de la variation de force d'oscillateur $\Delta f/f_0$ pour différentes excitations : S_{11} à $2,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (noir), $3,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (gris foncé) et $1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (gris clair) ; S_{22} à $2,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (orange) et $2,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (rouge) ; et $\hbar\omega_p = 2,774 \text{ eV}$ à $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Asymptote à ces courbes aux temps longs (tirets bleus). La figure (a) est un détail de la figure (b).

Représentons de la même manière l'influence de la population excitonique sur l'élargissement de la transition S_{11} . La figure 4.32 présente cet élargissement en fonction de la réduction de force d'oscillateur pour des retards supérieurs à 1 ps pour différentes excitations. L'évolution de la largeur est similaire à l'évolution de l'énergie présentée précédemment. Après un retard pompe-sonde de l'ordre de quelques picosecondes, les différentes courbes tendent vers une asymptote (tirets bleus). La qualité du suivi de l'asymptote est légèrement moins satisfaisant que dans le cas du décalage spectral (fi-

gure 4.31). Cela s'explique par le fait que la méthode des moments est moins précise pour extraire l'élargissement, moment d'ordre supérieur au décalage (voir section 3.3.4).

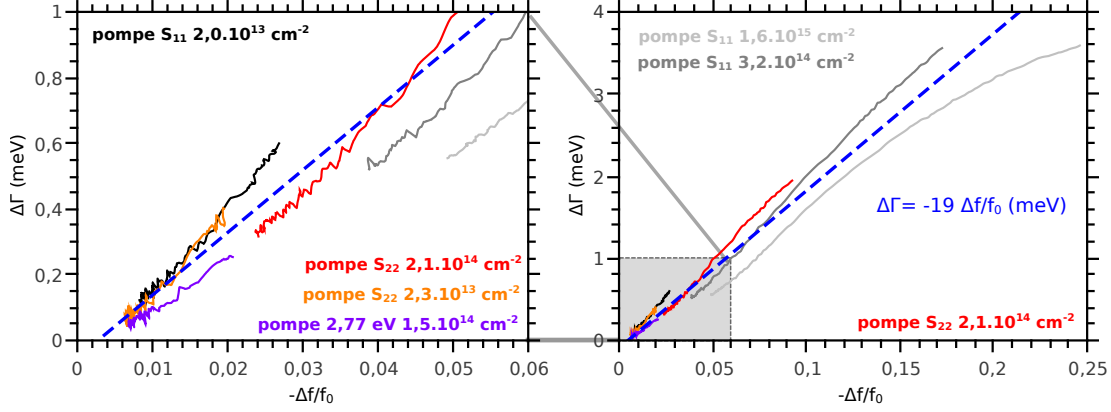


FIGURE 4.32 – Évolution pour la transition S_{11} de l'élargissement $\Delta\Gamma$ en fonction de la variation de force d'oscillateur $\Delta f/f_0$ pour les mêmes excitations que la figure 4.31. Asymptote à ces courbes aux temps longs (tirets bleus). La figure (a) est un détail de la figure (b).

Présentons pour finir les valeurs des pentes des asymptotes. Les incertitudes sont estimées à partir des graphes présentés plus haut, elles ne prennent donc pas en compte les incertitudes intrinsèques à la procédure d'extraction des différentes grandeurs à partir des spectres. Ces valeurs sont :

$$\Delta E(\text{meV}) = -(33 \pm 5) \cdot \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4.18)$$

$$\Delta\Gamma(\text{meV}) = -(19 \pm 4) \cdot \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4.19)$$

Dans le but de présenter des grandeurs adimensionnées, il faut choisir un paramètre pertinent homogène à une énergie. Comme l'origine du décalage et de l'élargissement réside dans les interactions coulombiennes, l'énergie de liaison de l'exciton, directement liée à l'intensité des interactions, est un choix naturel. En prenant une valeur d'énergie de liaison de $E_b = 350$ meV [65], on obtient les coefficients suivants :

$$\frac{\Delta E}{E_b} = -(9,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4.20)$$

$$\frac{\Delta\Gamma}{E_b} = -(5,5 \pm 1) \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4.21)$$

4.4.3 Comparaison avec la modélisation

Comparons nos résultats expérimentaux avec les résultats théoriques développés chapitre 2. La modélisation des interactions par une théorie de champ moyen avait fourni des expressions de la variations de force d'oscillateur, du décalage et de l'élargissement au premier ordre en densité excitonique n (sans prendre en compte l'écrantage

des interactions par les excitons). Comme il est délicat de déterminer avec précision cette densité, la comparaison sera effectuée dans un premier temps à l'aide du rapport adimensionné entre $\Delta E/E_b$ et $\Delta f/f_0$ et celui entre $\Delta\Gamma/E_b$ et $\Delta f/f_0$. Ces rapports ne dépendent pas de la densité dans le régime linéaire.

Le tableau 4.1 compare nos observations expérimentales dans le cas des nanotubes et les résultats de notre adaptation à 1D des calculs de Schmitt-Rink *et al.* Les résultats dans le cas de puits quantiques sont aussi donnés par comparaison. Précisons l'origine des résultats présentés dans le cas bidimensionnel. Expérimentalement, le rapport entre $\Delta E/E_b$ et $\Delta f/f_0$ diminue drastiquement avec la largeur des puits. Par exemple Schlaad *et al.* ont observé que le décalage spectral était négligeable pour des largeurs de 19 nm [184], comme dans le cas tridimensionnel où l'écrantage compense les interactions directes et d'échange. Pour la comparaison avec nos résultats, les valeurs expérimentales proposées sont celles pour les puits quantiques (simples ou multiples) les plus étroits qui se rapprochent le plus d'un système 2D idéal (de l'ordre de 4 nm de largeur). L'évolution de la largeur dans le régime linéaire en densité est donnée par exemple par les références [96, 132]. En ce qui concerne les résultats de travaux théoriques, les estimations de Δf et ΔE sont issues des travaux de Schmitt-Rink *et al.* [23], celle de l'élargissement est issue du régime linéaire de la figure 4 de la référence [24].

	1D		2D	
	expérience	modélisation	expérience	modélisation
	(section 4.4.2)	(chapitre 2.2)	[96, 103, 132, 184]	[23, 24]
$\frac{\Delta E/E_b}{\Delta f/f_0}$	$-0,094 \pm 0,014$	$-0,4$	$-1 \text{ à } -0,7$	$\simeq -0,46$
$\frac{\Delta\Gamma/E_b}{\Delta f/f_0}$	$-0,054 \pm 0,01$	$-2,3$	$\simeq -0,2$	$\simeq -5$

TABLE 4.1 – Comparaison de de nos résultats expérimentaux et théoriques avec le cas bidimensionnel.

L'expérience montre un décalage vers le bleu $\Delta E_{\text{exp}} > 0$ et un élargissement $\Delta\Gamma_{\text{exp}} > 0$ de la transition S_{11} pour toute excitation et pour tout retard pompe-sonde, c'est-à-dire pour une large gamme de densités allant de quelques excitons par micron à quelques centaines par micron. Qualitativement, nos résultats expérimentaux sont donc en accord avec nos résultats théoriques prédisant le signe de ces variations. Quantitativement, dans le cas du rapport entre décalage et force d'oscillateur, nos valeurs théoriques sont quatre fois plus importantes que les valeurs expérimentales. Nous allons voir que l'écrantage transitoire des interactions par les paires électron-trou permet d'interpréter cette différence.

Commençons par exprimer le décalage expérimental de la transition excitonique en

fonction de différentes contributions :

$$\Delta E_{\text{exp}} = \delta E + \Delta E_{\text{écr}} \quad (4.22)$$

$$\text{avec } \Delta E_{\text{écr}} = \Delta E_{\text{renorm}} - \Delta E_b \quad (4.23)$$

où δE est le décalage dû à l'interaction d'échange en l'absence d'écrantage, positif dans le cadre de notre modélisation (voir section 2.2). L'écrantage des interactions par les paires électron-trou réduit l'amplitude des corrections au spectre d'absorption linéaire dues aux effets à N corps (l'énergie de liaison E_b et l'énergie de renormalisation du gap E_{renorm} , voir section 1.2.2). Comme la renormalisation du gap est d'amplitude plus importante que l'énergie de liaison, un écrantage des interactions conduit à un décalage vers le rouge de la transition en l'absence d'autres effets : $\Delta E_{\text{renorm}} < \Delta E_b < 0$ donc $\Delta E_{\text{écr}} < 0$. Ainsi, trouver $\Delta E_{\text{exp}} < \delta E$ était attendu. Plus précisément, nos résultats expérimentaux et théoriques donnent $\Delta E_{\text{exp}} \simeq \delta E/4$, d'où $\Delta E_{\text{écr}} \simeq -3.\Delta E_{\text{exp}}$.

Nous allons maintenant déduire une estimation de la variation d'énergie de liaison à partir de cette valeur de $\Delta E_{\text{écr}}$. À partir de lois d'échelle reliant E_{renorm} et E_b à la constante diélectrique ϵ proposées par Perebeinos *et al.* [68], il est possible de relier une variation de constante diélectrique $\Delta\epsilon$ à $\Delta E_{\text{écr}}$ [185]. Par exemple sous forte excitation et à retard pompe-sonde court, le décalage maximal de la transition que nous avons observé, $\Delta E_{\text{exp}} = 15$ meV, conduit à $\Delta\epsilon/\epsilon = 0,4$. Les lois d'échelle permettent alors d'estimer la variation de chaque composante. Dans le cas de l'énergie de liaison, $\Delta E_b/E_b = -0,4$, soit $\Delta E_b = 130$ meV pour $E_b = 350$ meV. La variation d'énergie de liaison est donc bien plus élevée que le décalage de la transition. Ainsi, la variation d'énergie de liaison et d'énergie de renormalisation du gap peuvent être notables, mais comme elles se compensent partiellement, le décalage global peut être d'amplitude 10 fois plus faible que chacune des variations. Notons que cette réduction notable de E_b sous forte excitation est compatible avec l'interprétation de la faible valeur des mesures de coefficient Auger par spectroscopie pompe-sonde par comparaison avec les estimations théoriques (voir section 4.3.3). Nous avons remarqué que les valeurs théoriques et expérimentales de ce coefficient étaient réconciliées en considérant une diminution notable de l'énergie de liaison sous forte excitation. Par ailleurs, le résultat d'un calcul de l'influence du dopage des nanotubes sur le spectre d'absorption de nanotube par Spataru *et al.* est présenté figure 4.33. Dans le cas d'un dopage à une densité de trous de $600 \mu\text{m}^{-1}$ (comparable à notre densité excitonique maximale d'environ $200 \mu\text{m}^{-1}$), la transition excitonique est décalée vers les hautes énergie de 10 meV, valeur faible devant la variation d'énergie de liaison de 600 meV (soit une réduction d'un facteur 4) et le décalage vers les basses énergies du gap de 450 meV [88].

Pour conclure sur ce point, l'observation d'un décalage positif indique que l'écrantage transitoire des interactions par les excitons est insuffisant pour compenser totalement le décalage dû aux interactions d'échange de fermions entre excitons. De plus, l'écart entre nos valeurs expérimentales et théoriques est compatible avec une réduction notable de l'énergie de liaison, indiquant un écrantage partiel des interactions coulombiennes.

L'écart entre théorie et expérience est bien plus important dans le cas de l'élargissement que dans le cas du décalage. Remarquons qu'il en est de même dans le cas des puits quantiques. La théorie développée pour calculer l'élargissement donne systématiquement une estimation trop importante, que ce soit dans le cas 2D ou le cas 1D.

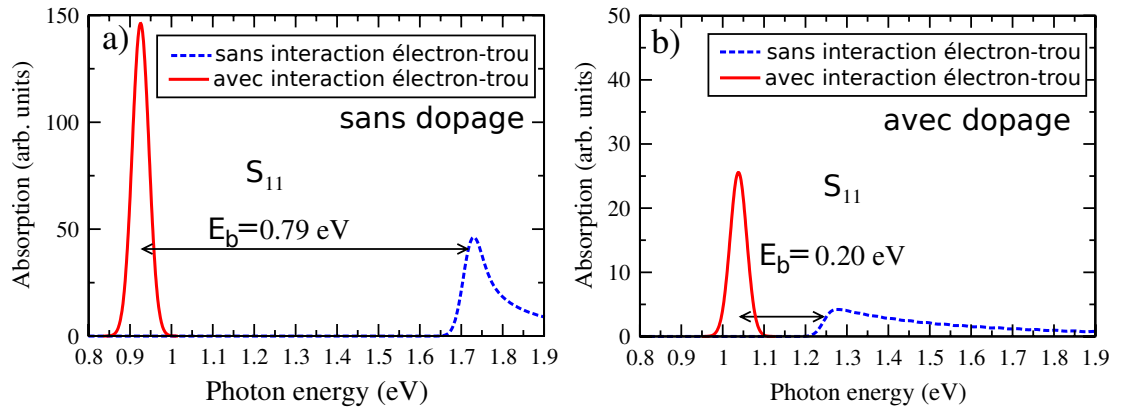


FIGURE 4.33 – Influence d'un dopage par une densité linéique de trous de $600 \mu\text{m}^{-1}$ sur le spectre d'absorption d'un nanotube (10,0) dans le vide. Figure adapté de [88].

Cette observation est compatible avec le fait que ce calcul néglige aussi l'écrantage par les porteurs hors-équilibre [24].

Étudions maintenant l'influence de la dimensionnalité. D'un point de vue expérimental, le rapport impliquant le décalage spectral dans les puits quantiques voit son amplitude augmenter quand on réduit la largeur du puits, donc quand la dimensionnalité est réduite de 3D à 2D [184]. Il est donc remarquable que dans un objet quasiment 1D tel qu'un nanotube, ce rapport soit environ dix fois plus faible que dans les puits quantiques. Ce résultat apparemment contre-intuitif trouve son origine dans la compétition entre phénomènes antagonistes déterminant le signe du décalage spectral. Pris individuellement, les différents phénomènes impliquant des effets coulombiens sont d'amplitude bien plus importante dans le cas des nanotubes de carbone que dans les systèmes bidimensionnels, par exemple, la renormalisation du gap est un ordre de grandeur plus importante dans le cas des nanotubes [88]. Mais notre étude montre que la résultante de ces phénomènes antagonistes n'est pas nécessairement d'amplitude importante.

Pour approfondir cette étude, une collaboration avec le groupe d'Ermin Malic de la Technische Universität de Berlin, spécialisé dans la modélisation des propriétés optiques des nanostructures carbonées, est en cours pour modéliser de manière plus avancée les propriétés optiques hors-équilibre des nanotubes, en particulier l'influence de l'écrantage.

4.5 Interactions intersousbandes

Les interactions entre porteurs hors-équilibre ne se limitent pas au cas où les particules sont dans la même sousbande. Différentes études expérimentales [184, 186, 187] et théoriques [188, 189] ont déjà été menées sur les interactions intersousbandes dans le cas de structures bidimensionnelles. Mais les résonances excitoniques excitées sont partiellement masquées par le continuum des bandes inférieures dans ces structures.

Dans ce cadre, les nanotubes de carbone sont un matériau de choix. En effet, leurs

spectres d'absorption présentent plusieurs transitions excitoniques accentuées d'ordre supérieur (S_{22} , S_{33} , etc), même à température ambiante, au contraire des puits quantiques. Les travaux de Spataru et Léonard ont montré que les interactions entre charges libres et excitons conduisent à un décalage notable de l'ensemble des transitions excitoniques, que les états électroniques associés soient vides ou peuplés [88]. Nous avons par ailleurs développé un calcul présenté chapitre 2 montrant que les interactions intra et intersousbandes doivent conduire à des effets d'amplitudes similaires.

Dans cette section, nous commencerons par présenter plusieurs résultats concernant l'influence du peuplement d'une bande sur les transitions excitoniques d'énergie plus élevée dans le cas des systèmes bidimensionnels et des nanotubes. Puis nous présenterons les résultats de notre étude sur les interactions intrasousbandes dans les nanotubes obtenus à partir de l'analyse des spectres d'absorption transitoire par la méthode des moments. L'accordabilité de notre dispositif expérimental permet notamment de pomper la transition S_{11} et de sonder la transition S_{22} , non peuplée (voir partie 4.1.3). Sonder la transition S_{22} permet de s'affranchir de la contribution de réduction de force d'oscillateur et de discerner plus efficacement les contributions du décalage et de l'élargissement sous l'influence des interactions intersousbandes avec les excitons S_{11} . Ces résultats seront comparés aux résultats théoriques développés chapitre 2 ainsi qu'aux résultats théoriques et expérimentaux concernant les structures bidimensionnelles.

4.5.1 Contexte

Cas des structures bidimensionnelles

Des études expérimentales [184, 186, 187] et théoriques [188, 189] ont déjà été menées sur les interactions intersousbandes dans le cas de structures bidimensionnelles. Ces études ont principalement porté sur l'influence de porteurs libres dans la première sousbande, notée n_1 , sur la renormalisation du gap des autres sousbandes. La figure 4.34 présente par exemple les résultats d'un calcul de Ell *et al.* concernant le décalage des deux premières transitions électron-trou lourd, notés ΔE_1^g et ΔE_2^g [188]. Ce calcul prend notamment en compte l'écrantage par les porteurs. Chaque gap voit son énergie diminuer en présence de porteurs (red shift). Cela suggère que l'écrantage des interactions est dans ce cas l'effet dominant. Pour des densités électroniques suffisamment faibles pour ne peupler que l'état excité le plus bas (dans ce calcul $n_1 < 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), le rapport entre la renormalisation des gaps est $\Delta E_2^g / \Delta E_1^g \simeq 0,7$. Ainsi, l'énergie de la sousbande vide varie presque autant que celle de la sousbande effectivement peuplée. Les autres études évoquées donnent des décalages de même signe et des rapports similaires.

En revanche, l'influence de la population de la première sousbande sur les résonances excitoniques (et non plus le gap entre bandes de porteurs libres) des sousbandes plus énergétiques semble moins bien documentée. Une des raisons est que ces résonances sont difficilement détectables dans le spectre d'absorption de puits quantiques. Mais en comparant différents résultats de Schlaad *et al.* nous pouvons estimer le décalage des transitions excitoniques associées aux sousbandes de haute énergie [184]. L'amplitude de ce décalage est alors du même ordre de grandeur pour chacune des transitions. Mais les signes de ces variations sont différents : la transition excitonique peuplée (la plus basse en énergie) voit son énergie augmenter (comme déjà évoqué section 4.4) tandis que les transitions plus énergétiques voient leur énergie diminuer. Par ailleurs, Wake *et al.* ont

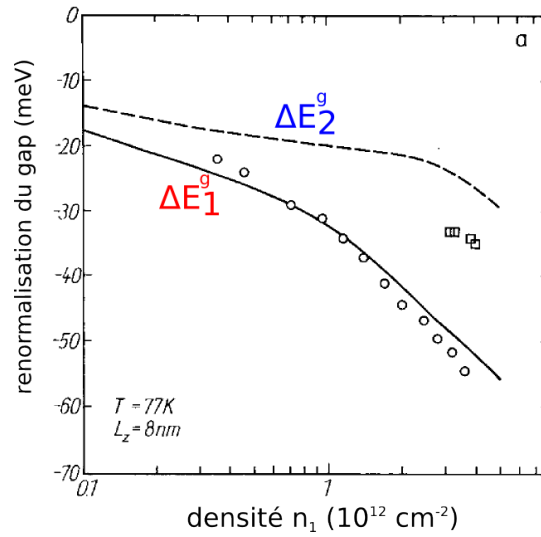


FIGURE 4.34 – Calculs (lignes) et mesures (symboles) du déplacement du gap de la première (ΔE_1^g) et de la deuxième sousbande (ΔE_2^g) en fonction de la population électronique de la première sousbande pour un puits quantique, d'après [188]. Les points expérimentaux sont issus de la référence [186].

montré que le signe du décalage était sensible à plusieurs paramètres comme la température ou l'énergie d'excitation [190]. Cette observation illustre la compétition entre les différents effets responsables du décalage qui se compensent partiellement. Ainsi, ces résultats démontrent l'influence notable des interactions intersousbandes dans ces structures dont les conséquences sont d'amplitude comparable à celles des interactions intrasousbandes mais dont le sens de variation est difficilement prévisible.

Ces des nanotubes de carbone

Bien que les nanotubes de carbone présentent des effets coulombiens exaltés conduisant à des transitions excitoniques accentuées, peu d'études ont porté sur la déformation des raies excitoniques d'ordre supérieur. Rappelons l'étude théorique de Spataru et Léonard déjà évoquée dans la section consacrée aux interactions intrasousbandes [88]. Le résultat principal est que le dopage par des porteurs libres conduit globalement à une augmentation similaire de l'énergie des transitions excitoniques S_{11} et S_{22} . L'analyse de ces effets en présence d'excitons, et non de porteurs libres, n'est pas présentée, vraisemblablement car la prise en compte d'un peuplement des états excitoniques augmente la difficulté du calcul.

En ce qui concerne les travaux expérimentaux, une seule équipe a analysé les spectres d'absorption transitoire de S_{22} de nanotubes pompés sur S_{11} à l'aide d'une approche phénoménologique analogue à la nôtre : réduction de force d'oscillateur, décalage et élargissement [21]. L'analyse des SAT a été effectuée à l'aide d'un ajustement multiples (par des fonctions de Voigt) du spectre d'absorption linéaire rendant l'analyse plus dépendante du modèle (voir la discussion section 3.3.2). La figure 4.35 présente le spectre d'absorption transitoire au voisinage de S_{22} à différents retards, ainsi que

la dynamique de relaxation du décalage pour différentes puissances d'excitation. Nous ne reproduisons pas leurs résultats concernant la réduction de force d'oscillateur (relaxation en moins d'une picoseconde, compatible avec nos résultats de la section 4.1.3) et d'élargissement (toujours positif). Notons qu'une asymétrie due à un décalage de la transition est beaucoup moins visible sur ces spectres que dans nos mesures du fait des multiples chiralités présentes dans l'échantillon (voir figure 4.36b).

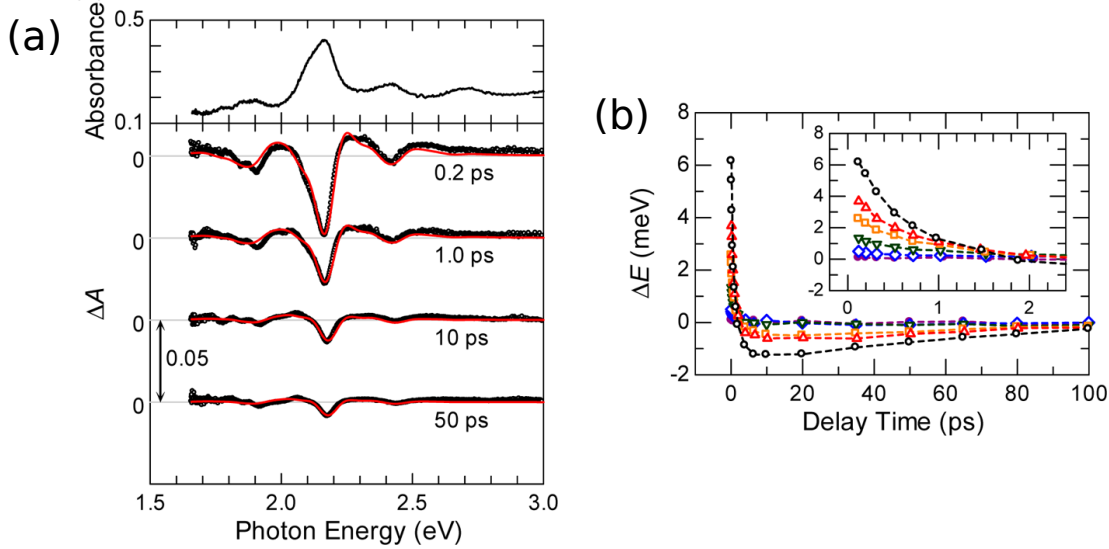


FIGURE 4.35 – (a) Spectre d'absorbance et spectres d'absorption transitoire au voisinage des transitions S_{22} pour la même intensité d'excitation à différents retards, issu de [21]. (b) Dynamique de relaxation du décalage spectral déduit des spectres transitoires présentés en (a) pour différentes intensités d'excitation. Le décalage est positif pour des retards inférieurs à 2 ps puis devient négatif.

Le résultat donné par leur procédure est que pour toute puissance d'excitation, la transition S_{22} présente un décalage vers le bleu jusqu'à 2 ps puis ce décalage change de signe. Le blue shift est interprété, comme dans ce manuscrit de thèse, par les effets coulombiens. La relaxation rapide de ce décalage a amené les auteurs à le lier à la présence d'excitons S_{22} relaxant rapidement vers S_{11} . Or, comme nous l'avons exposé au long de cette section, de nombreux travaux expérimentaux et théoriques sur les puits quantiques ou les nanotubes de carbone montrent que les effets intersousbandes sont du même ordre de grandeur que les effets intrasousbandes. La relaxation des excitons S_{22} vers S_{11} ne peut donc pas expliquer la chute rapide de l'amplitude de ce décalage. L'interprétation par cette équipe du décalage vers le rouge et de l'élargissement ne fait pas intervenir les interactions coulombiennes mais le couplage excitons-phonons.

4.5.2 Comparaison des effets intra et intersousbandes

Comme dans le cas de l'analyse de la transition S_{11} , les spectres d'absorption transitoire des nanotubes de carbone nous permettent de comparer les décalage des transitions S_{11} et S_{22} .

La figure 4.36a présente les résultats de la procédure d'intégrations spectrale dans le cas d'une pompe sur S_{11} à $3,2 \cdot 10^{14}$ photons.cm⁻². Le décalage et la variation de largeur sont positifs pour tout retard pompe-sonde. Aux faibles retards, le décalage spectral est légèrement plus important que l'élargissement, la différence se réduisant au cours du temps. Ce résultat est en accord avec l'observation de l'évolution des SAT. La figure 4.36b présente les SAT correspondants, normalisés pour évaluer l'évolution de leur allure. Les retards sont compris entre 1 et 30 ps avec un pas de 1 ps. Aux faibles retards, l'amplitude de la bande de photoabsorption à basse énergie est plus faible que celle à haute énergie. Cette asymétrie est caractéristique d'un décalage vers le bleu de la transition. Puis cette asymétrie se résorbe pour des retards pompe-sonde croissant, notons qu'elle est encore notable pour un retard pompe-sonde de 10 ps. Ainsi, la contribution du décalage semble bien voir son importance relative à l'élargissement diminuer dans les premières picosecondes puis ces deux contributions présentent ensuite la même dynamique de relaxation.

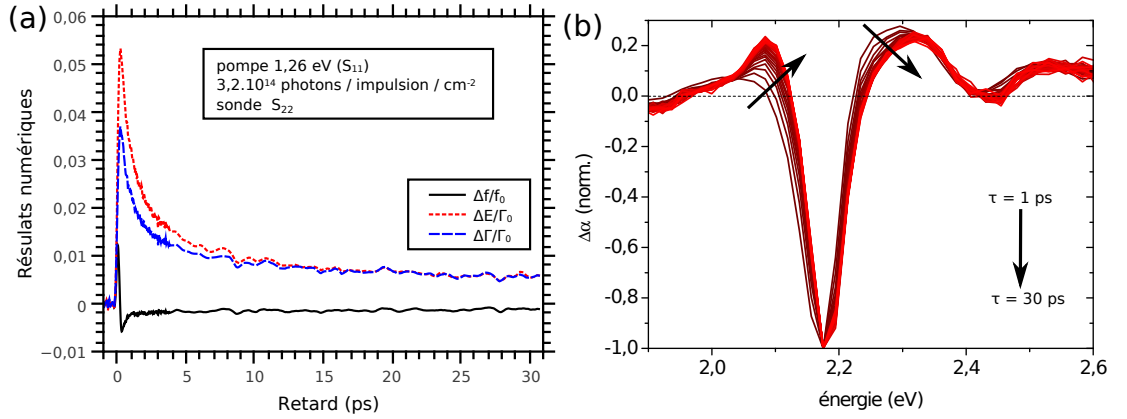


FIGURE 4.36 – (a) Dynamique de $\Delta f/f_0$, $\Delta E/\Gamma_0$ et $\Delta \Gamma/\Gamma_0$ pour la transition S_{22} pour une pompe accordée sur S_{11} . (b) Spectres d'absorption transitoire normalisés correspondants, le pas entre deux spectres est de 1 ps.

Cette observation est en désaccord avec les résultats de Koyama *et al.* présentés dans la section précédente [21]. Ces auteurs ont notamment déduit de l'analyse de leurs spectres transitoires que pour des retards pompe-sonde supérieurs à 2 ps, la transition S_{22} de l'espèce (6,5) présentait un décalage vers le rouge. L'origine la plus vraisemblable de cette contradiction réside dans les différents échantillons utilisés. L'enrichissement de notre solution en espèce (6,5) est de meilleure qualité (voir le spectre d'absorption complet de leur échantillon [21]), ce qui conduit à un encombrement spectral réduit. Les échantillons de Koyama *et al.* contiennent plus d'espèces chirales minoritaires, masquant les déformations de S_{22} des (6,5), espèce majoritairement excitée. D'ailleurs, l'asymétrie caractéristique d'un décalage est nettement plus visible dans les SAT présentés dans ce manuscrit. Ainsi, la qualité de nos échantillons permet de présenter pour la première fois une étude précise du décalage de la transition S_{22} des nanotubes de carbone.

Résultats

Présentons les résultats concernant l'évolution de la transition S_{22} pour différentes excitations. D'après la figure 4.36a, le décalage et l'élargissement sont de même amplitude après quelques picosecondes. Nous allons donc dans la suite de cette partie consacrée à cette gamme de retards nous concentrer principalement sur l'évolution du décalage spectral. Dans le but de comparer l'intensité des interactions intra et inter-sousbandes, nous présenterons les résultats sous la forme suivante : $\Delta E^{S_{22}}$ en fonction de $\Delta E^{S_{11}}$. Cette dernière grandeur est facilement reliée à la force d'oscillateur de S_{11} à l'aide de la relation 4.20.

La figure 4.37 présente l'évolution du décalage spectral de la transition S_{22} en fonction de celui de la transition S_{11} pour différentes énergies de photon pompe et différentes intensités d'excitation. Les principaux enseignements apportés sont les mêmes que dans l'étude du décalage de la transition S_{11} : le décalage est toujours positif, et pour des retards suffisamment longs, chaque courbe tend vers une même asymptote. La courbe rouge, correspondant à une excitation intense de S_{22} , est plus éloignée de l'asymptote que les autres pour des retards inférieurs à 10 ps, mais l'asymptote est finalement approchée. Cet écart n'est pas significatif dans la mesure où cette courbe est la plus sujette à caution : en configuration pompe-sonde dégénérée sous excitation intense, la diffusion de pompe dans la direction de collection de la sonde rend la mesure moins fiable.

Finalement, observer le même comportement quelle que soit l'excitation est compatible avec notre description de la relaxation des excitons dans les nanotubes : en moins de quelques picosecondes, seul l'état S_{11} est peuplé quelle que soit la nature de l'excitation.

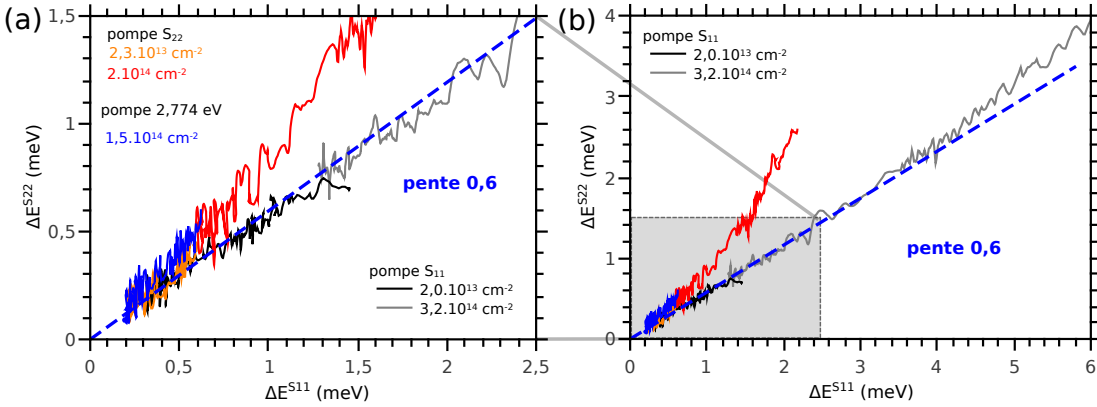


FIGURE 4.37 – Évolution pour la transition S_{22} de la variation d'énergie $\Delta E^{S_{22}}$ en fonction de $\Delta E^{S_{11}}$ pour différentes excitations : S_{11} à $2,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (noir), $3,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (gris foncé) et $1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (gris clair) ; S_{22} à $2,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (orange) et $2,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (rouge) ; et $\hbar\omega_p = 2,774 \text{ eV}$ à $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Asymptote à ces courbes aux temps longs (tirets bleus). La figure (a) est un détail de la figure (b).

La figure 4.37 permet ainsi d'obtenir une relation entre le décalage de la transition S_{22} en fonction de celui de la transition S_{11} . À l'aide de la relation 4.20, nous pouvons aussi déduire une autre relation exprimant $\Delta E^{S_{22}}$ en fonction de la réduction de force

d'oscillateur de S_{11} :

$$\Delta E^{S_{22}} = 0,60 \pm 0,05 \cdot \Delta E^{S_{11}} \quad (4.24)$$

$$\Delta E^{S_{22}}(\text{meV}) = -(20 \pm 3) \cdot \left. \frac{\Delta f}{f_0} \right|^{S_{11}} \quad (4.25)$$

Pour finir, présentons la comparaison de l'élargissement des transitions sous l'effet des interactions intra et intersousbandes. La figure 4.38 présent l'élargissement de la transition S_{22} en fonction de celui de S_{11} pour des retards pompe sonde supérieurs à une picoseconde. Là encore, on observe un comportement similaire aux temps longs relativement bien approché par une asymptote linéaire. La pente de cette asymptote quantifie le rapport entre l'élargissement dû aux interactions intra et intersousbandes :

$$\Delta \Gamma^{S_{22}} = 0,9 \pm 0,1 \cdot \Delta \Gamma^{S_{11}} \quad (4.26)$$

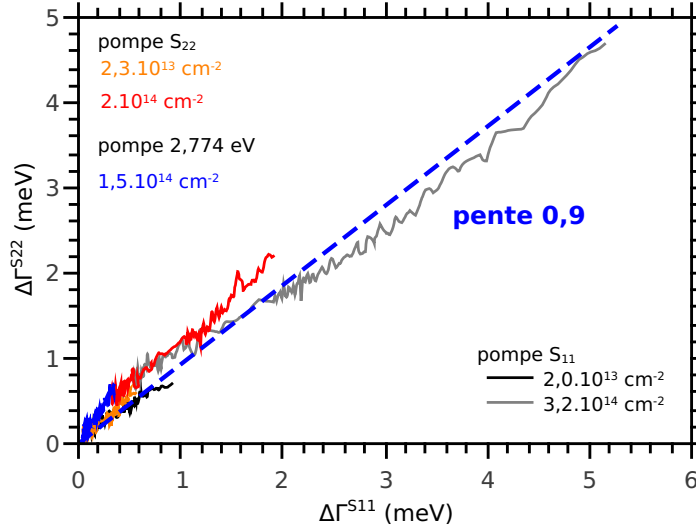


FIGURE 4.38 – Évolution pour la transition S_{22} de l'élargissement $\Delta \Gamma^{S_{22}}$ en fonction de $\Delta \Gamma^{S_{11}}$ pour différentes excitations : S_{11} à $2,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (noir), $3,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (gris foncé) et $1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (gris clair) ; S_{22} à $2,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (orange) et $2,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (rouge) ; et $\hbar\omega_p = 2,774 \text{ eV}$ à $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Asymptote à ces courbes aux temps longs (tirets bleus).

4.5.3 Discussion

La présence d'exciton S_{11} dans le nanotube induit donc un décalage de la transition S_{22} du même ordre de grandeur et de même signe que celui de la transition effectivement peuplée. Ainsi, peupler une seule bande conduit à un décalage quasiment uniforme de l'ensemble de la structure de bandes. De même, l'élargissement des transitions S_{11} et S_{22} dus aux excitons S_{11} sont de mêmes amplitudes. Ces résultats démontrent donc que dans les nanotubes de carbone, les interactions intersousbandes conduisent à des effets similaires aux interactions intrasousbandes.

Ces observations expérimentales sont en accord avec notre modélisation au premier ordre en densité développée section 2.2. Premièrement, le signe prédit par la théorie est vérifié : le décalage de la transition non peuplée est aussi positif. Ainsi, l'écrantage par les excitons S_{11} ne suffit pas à compenser le décalage vers le bleu dû à l'interaction coulombienne et au principe de Pauli, comme dans le cas du décalage de S_{11} . Deuxièmement, l'accord entre expérience et théorie est quantitativement satisfaisant. Nous mesurons un rapport entre décalage de S_{22} et S_{11} de 0,6, du même ordre de grandeur que la théorie prédisant un rapport de 1. Malgré sa simplicité, notre modélisation prédit le bon ordre de grandeur de ce rapport. Cela montre que l'écrantage par les paires électron-trou (non pris en compte dans notre calcul) et de la modélisation de l'interaction (simplifiée en interaction de contact dans notre calcul) n'a que très peu d'influence sur le rapport entre les effets intra et intersousbandes.

Nos résultats sont aussi compatibles avec les résultats théoriques de Spataru et Léonard prédisant un décalage vers le bleu de même amplitude des transitions S_{11} et S_{22} lors d'un dopage en trous de la première bande de valence [88]. Ainsi, l'ensemble de ces résultats expérimentaux et théoriques suggèrent qu'une distribution électronique hors-équilibre conduit à un décalage vers le bleu de l'ensemble des transitions excitoniques, que cette distribution électronique soit due à un dopage par des charges libres ou à une population excitonique. Le signe de ce décalage indique que l'écrantage ne suffit pas à compenser les interactions d'échange de fermions entre excitons menant à un décalage vers le bleu.

Pour finir, notre étude met en lumière une différence de comportement entre les nanotubes et les structures bidimensionnelles où un décalage vers le rouge des transitions excitoniques d'ordre supérieur a été observé [184]. L'écrantage plus important à 2D qu'à 1D permet une compensation plus efficace du décalage dû à l'échange de fermions.

Conclusion

L'interprétation originale des spectres d'absorption transitoire des nanotubes de carbone en termes de réduction de force d'oscillateur, décalage spectral et élargissement des transitions a permis d'étudier la dynamique de relaxation des excitons dans ces structures ainsi que d'éclairer les interactions entre excitons. Cette interprétation est possible grâce à la pureté spectrale de notre échantillon et à la grande accordabilité en énergie de photon sonde et de photon pompe de notre dispositif. L'étude de la variation de force d'oscillateur démontre que la population des niveaux excités retourne en moins de 100 fs vers les bandes associées à la transition S_{11} . La transition S_{22} n'est pas peuplée au delà de la première picoseconde, la présence d'excitons S_{11} est donc la cause de l'absorption transitoire de la transition S_{22} . La dynamique de relaxation des excitons S_{11} suit une loi de puissance compatible avec un processus d'annihilation exciton-exciton limité par diffusion dans un système unidimensionnel. Une autre conséquence de l'annihilation exciton-exciton est la limitation du nombre d'excitons dans les nanotubes. La réduction de force d'oscillateur obtenue par la méthode des moments permet une estimation de la densité de saturation des nanotubes.

Pour finir, l'étude du décalage et de l'élargissement des transitions S_{11} et S_{22} a permis de comparer expérimentalement pour la première fois l'importance relative des

interactions intrasousbandes et intersousbandes dans les nanotubes de carbone. Ces effets sont d'amplitude similaire dans les deux cas, en accord avec notre modèle simple développé section 2.2, ainsi qu'avec des travaux théoriques plus avancés [88]. Le décalage vers le bleu des transitions sous l'effet des interactions indique que l'écrantage par les paires électron-trou ne compense jamais complètement les autres effets à N corps augmentant l'énergie de la transition.

5

Transfert d'énergie dans les composés nanotubes/porphyrines

Sommaire

5.1	La molécule de tétraphényle-porphyrine	149
5.1.1	Les porphyrines	149
5.1.2	Propriétés optiques de la tétraphényle-porphyrine	150
5.2	Composé nanotube de carbone/porphyrine	151
5.2.1	Fonctionnalisation non-covalente des nanotubes	152
5.2.2	Spectres d'absorption	153
5.2.3	Démonstration d'un transfert d'énergie	156
5.3	Dynamique du transfert d'énergie	159
5.3.1	Stabilité d'échantillons en phase solide	159
5.3.2	Relaxation de la porphyrine	162
5.3.3	Transfert vers les nanotubes de carbone	165
5.3.4	Étude des spectres d'absorption transitoire	168
5.3.5	Dynamique des états intermédiaires	171
5.4	Mécanisme de transfert	173
5.4.1	Mécanisme de type Förster	173
5.4.2	Mécanisme de type Dexter	176

Introduction

Les nanotubes de carbone présentent une mobilité électronique élevée ainsi qu'une forte absorption optique ce qui les rend attractifs pour des applications en opto-électronique à des échelles inférieures au micromètre [191]. Mais ces propriétés exceptionnelles sont fortement altérées si l'environnement du nanotube n'est pas contrôlé [185, 192]. La structure géométrique des nanotubes les rend en effet très sensibles à l'environnement car tous les atomes qui les constituent sont en surface. Néanmoins, il est possible de tirer parti de cette sensibilité à l'environnement en modifiant intentionnellement les propriétés des nanotubes grâce à un traitement physico-chimique adéquat. Ces propriétés peuvent notamment être modifiées par dopage [193], par liaison covalente avec

une molécule organique [27], par remplissage de nanotubes par de petites molécules [28] ou par confinement des phonons acoustiques par interaction avec un substrat [29].

Une utilisation potentielle des nanotubes de carbone fonctionnalisés est dans la fabrication de cellules photovoltaïques hybrides. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque se schématise en trois étapes successives : absorption d'un photon et formation d'une paire électron-trou, séparation des charges, puis transport jusqu'à des électrodes reliées à un circuit électrique extérieur. Dans les cellules traditionnelles, toutes ces étapes sont réalisées à l'intérieur du même matériau (principalement du silicium cristallin), la séparation de charges étant en général assurée par différents niveaux de dopage de ce matériau. Mais une nouvelle architecture fut développée par Grätzel en 1991 où différentes sous-structures assurent la collection de photons et le transport de charges [32,33], comme dans le cas des systèmes naturels photosynthétiques. Parmi les principaux avantages de ces cellules hybrides figurent l'utilisation de matériaux bon marché et la possibilité d'élaborer des dispositifs flexibles. L'efficacité des cellules hybrides dépend fortement de la qualité du transfert d'énergie depuis les centres absorbant vers les éléments conducteurs. Cette architecture des composés hybrides fait naturellement apparaître une interface entre ces deux sous-systèmes (une cellule Grätzel contient même en pratique plusieurs interfaces). Des matériaux de grande surface spécifique (nanoparticules ou milieu poreux) tapissés de molécules de type colorant permettent alors d'obtenir une grande interface. Dans cette optique, les nanotubes de carbone sont un choix intéressant d'élément conducteur grâce à leur excellente conductivité et leur très grande surface spécifique. La possibilité d'élaborer une cellule photovoltaïque hybride à base de nanotubes a déjà été démontrée, par exemple dans le cas d'une association avec un polymère photosensible de la famille des polythiophènes [34].

La cinétique du transfert de charge(s) entre le colorant (donneur) et le matériau conducteur (l'accepteur) joue un rôle crucial dans l'efficacité des cellules hybrides. Ce transfert doit en effet être plus rapide que les autres voies de relaxation du colorant, radiatives ou non-radiatives. Ce transfert doit également être irréversible, un retour des charges transférées vers le donneur limiterait l'efficacité du processus. L'étude de la dynamique du transfert à l'interface donneur-accepteur et la compréhension des mécanismes sous-jacents forment alors un enjeu d'importance.

Le transfert depuis un colorant vers un nanotube peut prendre plusieurs formes selon les structures électroniques des deux molécules. Dans un cas, le donneur ne cède qu'une seule charge (électron ou trou) à l'accepteur ce qui permet la séparation de charges dès le transfert. L'autre cas consiste en un transfert de la paire électron-trou qui sera ensuite séparée à une autre interface. Ce dernier type de transfert est en général appelé *transfert d'énergie*, par opposition au *transfert de charge* où une seule charge est cédée. D'après Stranks *et al.*, il est possible de passer d'un type de transfert à l'autre dans un composé à base de nanotube et d'un oligomère photosensible en jouant sur la taille de ce dernier [194]. Augmenter la longueur d'un oligomère conjugué accroît la délocalisation des états électroniques, ce qui abaisse l'énergie de la LUMO et augmente celle de la HOMO, rendant alors possible l'ajustement de l'énergie de ces niveaux par rapport à celle des bandes du nanotube. Un empilement astucieux de différents polymères permet aussi d'optimiser le transfert de charge [195].

Les porphyrines sont des molécules dont le système électronique aromatique conduit

à une forte absorption dans le visible. Cette propriété leur permet de constituer la brique élémentaire de la chlorophylle chargée de la collection de lumière dans le monde vivant et d'avoir déjà été utilisées dans la production de cellules photovoltaïques hybrides [196]. Un composé photovoltaïque hybride à base de porphyrines et de nanotubes est donc prometteur.

Ce chapitre est consacrée aux propriétés optiques non-linéaires des composés hybrides porphyrine/nanotube. Nous commencerons par une description des propriétés des molécules de tétraphényle-porphyrine puis du processus de fonctionnalisation de nanotubes développé par Cyrielle Roquelet au LPQM à l'ENS de Cachan [30,116]. Les résultats de photoluminescence démontrant l'efficacité du transfert d'énergie dans ce composé seront présentés [31]. Nous détaillerons ensuite l'étude de la dynamique de ce transfert par spectroscopie pompe-sonde. L'accordabilité spectrale et temporelle de notre dispositif permet d'une part d'exciter les nanotubes directement ou suivant la nouvelle voie ouverte par la fonctionnalisation, et d'autre part de sonder les différentes transitions du composé hybride dans le but de cerner les états électroniques impliqués dans le transfert [35].

5.1 La molécule de tétraphényle-porphyrine

5.1.1 Les porphyrines

Les molécules de porphyrine partagent toutes le même cycle aromatique, responsable de leur forte absorption. La figure 5.1a représente la porphine, porphyrine la plus simple, constituée du cycle de base non substitué. Ce cycle est formé de quatre pyrroles liées entre elles par des ponts méthine. Il possède vingt-deux électrons π dont dix-huit participent à la conjugaison sur le cycle complet, en accord avec la règle de Hückel. la richesse de la famille des porphyrines s'explique par la possibilité d'effectuer des substitutions d'atomes hydrogène de l'extérieur du cycle par d'autres groupements. Une addition électrophile sur une (respectivement deux) double liaison ne participant pas à l'aromaticité mène à la famille des chlorine (resp. bactériochlorines). Les orbitales non-liantes des atomes d'azote pointant vers l'intérieur du cycle permettent d'accueillir des ions métalliques (comme dans le cas de la chlorophylle) ou hydrogène (comme dans le cas de la porphine), voir figure 5.1.

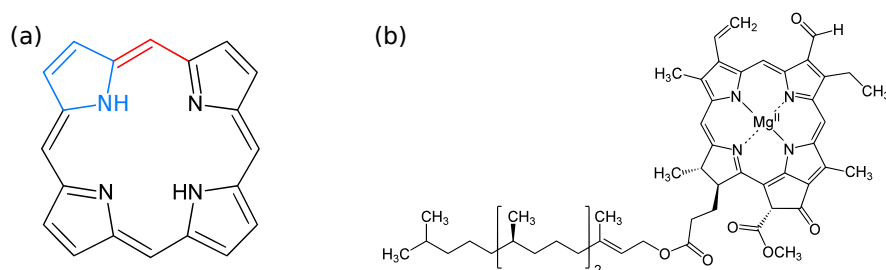


FIGURE 5.1 – (a) Molécule de porphine, cycle de base des porphyrines. Une pyrrole est représentée en bleu, un pont méthine en rouge. (b) Molécule de chlorophylle b comportant un cycle de type chlorine complexant un ion magnésium.

L'absorption intense des porphyrines leur permet de jouer un rôle essentiel dans la photosynthèse. Ce processus permet aux plantes, algues et à certaines bactéries l'utilisation d'énergie lumineuse pour produire de nouvelles molécules organiques. Les systèmes photosynthétiques apparaissent comme des cellules photoélectrique hybrides naturelles dans la mesure où l'énergie initiant le processus provient de photons absorbés, puis un transport d'électrons vers d'autres centres réactifs est assuré par un enchaînement de réactions d'oxydo-réduction. Chez les plantes, la collection d'énergie lumineuse est principalement effectuée par les molécules de chlorophylle dont un exemple est présenté figure 5.1b. Le macrocycle aromatique, de type porphyrine ou chlorine, est responsable de la forte absorption de ces molécules. La fonctionnalisation de ce cycle par différents groupement permet une grande variété de spectre d'absorption ou d'interaction avec l'environnement.

De nombreuses études ont porté sur les transferts d'énergie par les porphyrines et leurs dérivés dans des systèmes naturels [197] ou des agrégats [198, 199]. La capacité des porphyrines à absorber la lumière et à participer à des processus de transfert de charge a même amené à envisager leur utilisation dans des systèmes photovoltaïques artificiels [196, 200].

5.1.2 Propriétés optiques de la tétraphényle-porphyrine

La porphyrine utilisée dans le cadre de notre étude est la tétraphényle-porphyrine à base libre (H_2TPP , abrégé en TPP). Chaque pont méthine est substitué par un groupe phényle. Le plan des phényles n'est pas parallèle à celui du macrocycle pour des raisons d'encombrement stérique. Le système π des phényles n'est donc pas conjugué à celui du macrocycle. Pour des TPP en solution, l'angle entre ces plans permettant la conformation la plus stable est de 70° . L'intérieur du cycle n'est pas occupé par un ion métallique (d'où le terme « base libre ») mais par deux atomes d'hydrogène. Ces atomes d'hydrogènes sont responsable de la brisure d'une symétrie de la molécule dont une signature est observée dans le spectre d'absorption [201]. La représentation dans l'espace de la TPP de la figure 5.2b permet de visualiser la géométrie de cette molécule.

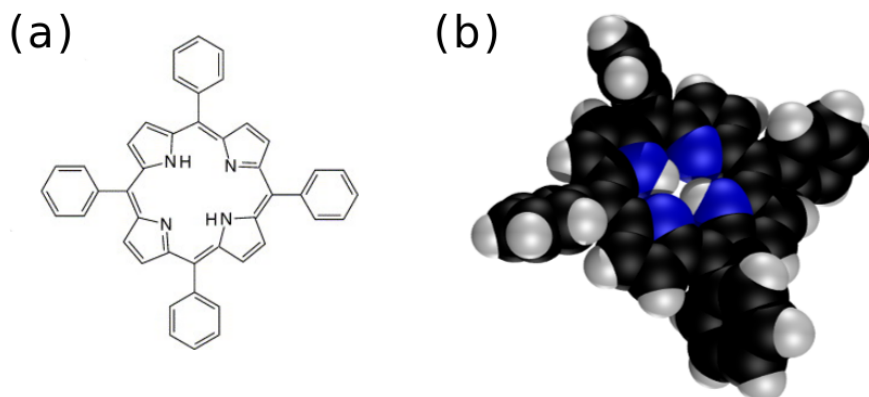


FIGURE 5.2 – (a) Formule topologique de la tétraphényle-porphyrine à base libre. (b) Représentation tridimensionnelle mettant en évidence le gêne stérique entre les atomes d'hydrogène des phényles et des pyrroles.

La figure 5.3 présente le spectre d'absorption d'une solution micellaire aqueuse de TPP, le surfactant est du cholate de sodium. Les bandes d'absorption observées sont associées à des transitions $\pi-\pi^*$ du système conjugué [202]. Le spectre présente une bande d'absorption intense dans le violet à 2,95 eV, elle est appelée bande de Soret (ou B). On observe aussi quatre bandes d'absorption de plus faible intensité dans le visible à 1,90 eV, 2,09 eV, 2,25 eV et 2,41 eV. Elles sont respectivement appelées $Q_x(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_y(0,0)$ et $Q_y(1,0)$ et correspondent à des transitions vibroniques dont le nombre de quanta de vibration mis en jeu est donné par les indices numériques. La brisure de symétrie due à la présence d'hydrogène au cœur de la TPP induit une levée de dégénérescence des bandes Q distinguées par les indices x et y . Le spectre de photoluminescence de la solution excitée à 2,95 eV est aussi présenté figure 5.3. Il est principalement composé de deux bandes à 1,90 eV et 1,72 eV correspondant respectivement à l'émission des transitions $Q_x(0,0)$ et $Q_x(0,1)$.

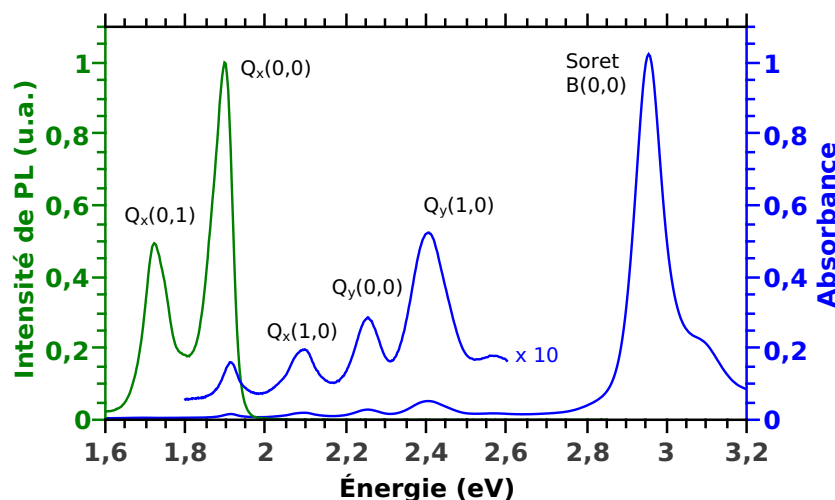


FIGURE 5.3 – Spectre d'absorption (bleu) et spectre de photoluminescence excité à 2,95 eV (vert) d'une solution micellaire de TPP.

Des expériences de photoluminescence résolues en temps ont permis d'évaluer le temps de vie du niveau Q_x à 12 ns (par exemple [203]). La principale voie de relaxation de ce niveau est une conversion intersystème vers l'état triplet (noté T). Baskin *et al.* ont étudié la dynamique de relaxation de TPP dans du benzène après excitation de la bande de Soret par spectroscopie de photoluminescence et pompe-sonde [204]. La figure 5.4 résume les résultats de leurs travaux. Après excitation de la bande de Soret, la population électronique relaxe vers la bande Q_y en moins de 50 fs, puis vers la bande Q_x en moins de 100 fs.

5.2 Composé nanotube de carbone/porphyrine

Une collaboration avec le groupe de Jean-Sébastien Lauret au Laboratoire Aimé Cotton (ENS Cachan) a permis l'élaboration d'un protocole de synthèse de nanotubes

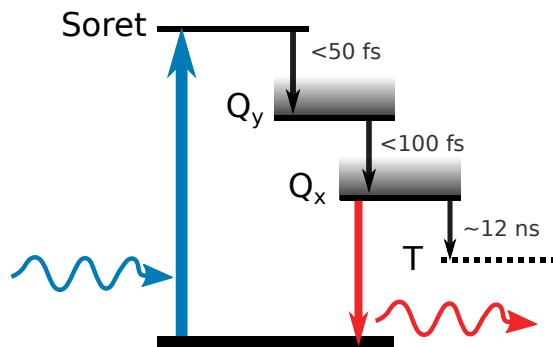


FIGURE 5.4 – Schéma de relaxation de la TPP après excitation de la bande de Soret d'après [203, 204].

fonctionnalisés de façon non covalente par des TPP [30]. Les composés obtenus sont stables pendant plusieurs mois contrairement à ceux issus d'un protocole antérieur produisant des solutions dont la stabilité ne dépassait pas quelques jours [205]. Ces résultats sont principalement le fruit du travail de doctorat de Cyrielle Roquelet [116]. L'étude de la fonctionnalisation a ensuite été approfondie par Fabien Vialla [43] et Géraud Delport. Différentes méthodes ont permis de démontrer la présence d'un transfert d'énergie efficace depuis les TPP vers les nanotubes de carbone [31]. Cette section commence par présenter le protocole de synthèse des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse puis expose les preuves de transfert apportées par spectroscopie d'absorption et de photoluminescence.

5.2.1 Fonctionnalisation non-covalente des nanotubes

L'idée centrale du protocole est de renforcer la stabilité des liaisons non covalentes entre les nanotubes et les TPP en encapsulant les composés dans des micelles. Les TPP, comme les nanotubes, sont hydrophobes et se prêtent bien à la solubilisation dans des micelles en solution aqueuse. À partir d'une solution aqueuse de nanotubes en micelles, l'enjeu est alors d'apporter les molécules de TPP à l'intérieur de celles-ci. Les molécules de TPP utilisées dans cette étude sont synthétisées au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM) de l'ENS Cachan. La poudre de TPP obtenue est ensuite solubilisée à une concentration typique de 1 mg.mL^{-1} dans du dichlorométhane (DCM), solvant organique volatil (température d'ébullition de 40°C) et très peu miscible avec l'eau (solubilité inférieure à 2% en masse à température ambiante). Ces propriétés sont essentielles en vue du protocole de fonctionnalisation. Cette solution de TPP est alors mélangée à une solution micellaire de nanotubes (dont l'élaboration est décrite section 3.1.1) dans des proportions typiques de 1/10 en volume. Un doigt à ultrasons plongé dans la solution permet à la phase organique (solution de TPP dans du DCM) de migrer vers l'intérieur des micelles de la phase aqueuse majoritaire. Prolonger la sonication pendant 90 minutes permet d'évaporer la totalité du solvant organique volatil. La cuve est plongée pendant la sonication dans un bain thermostaté à 12°C pour limiter la hausse en température due aux ultrasons, ce qui déstabiliserait les micelles. La solution est finalement centrifugée

à 3000 g pendant 10 minutes et le surnageant est prélevé. La solution aqueuse est tamponnée à pH8 de la solution aqueuse pour éviter de protoner les TPP et pour limiter le dopage des nanotubes (risquant d'induire une extinction de la luminescence [115]).

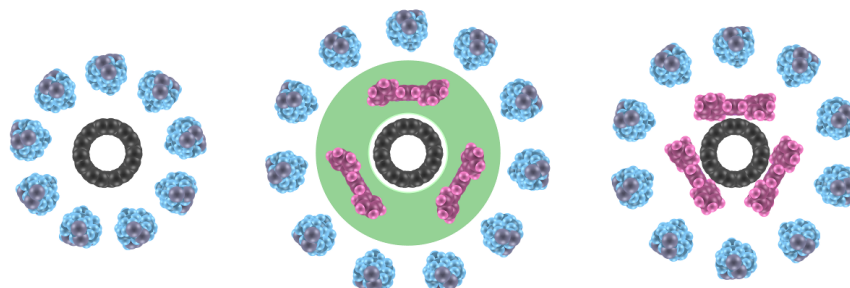


FIGURE 5.5 – Représentation schématique de la fonctionnalisation par gonflement de la micelle. À partir de nanotubes (noir) en solution aqueuse micellaire de cholates (bleu) de sodium, le dichlorométhane (vert) sert de vecteur pour apporter les porphyrines (rose) au contact des nanotubes avant de s'évaporer.

L'étude des propriétés optiques des nanotubes en solution micellaire aqueuse lors d'un mélange avec un solvant hydrophobe a démontré que ce dernier pénétrait au cœur des micelles [206]. On peut donc conclure que la fonctionnalisation est produite par le solvant hydrophobe qui sert de vecteur pour mettre en contact les TPP et les nanotubes. Les étapes de la fonctionnalisation sont schématisées figure 5.5.

Ce protocole permet d'obtenir des composés hybrides stables à l'échelle de plusieurs mois. Par ailleurs, d'autres équipes de recherche travaillent sur l'optimisation de l'architecture de ces composés hybrides. Par exemple, le groupe de Stéphane Campidelli au CEA a synthétisé des complexes où une polymérisation des colorants permet de renforcer la stabilité du composé en formant une coquille de polymère autour du nanotube [207]. Un autre exemple est donné par Ernst *et al.* qui ont séparé sur une même molécule de colorant les fonctions de liaison avec le nanotube, de transfert d'énergie, et de solubilisation dans le solvant aqueux ce qui permet l'optimisation indépendante de chaque sous-structure [208, 209].

5.2.2 Spectres d'absorption

La figure 5.6 compare les spectres d'absorption de la solution obtenue (notée TPP/NT) avec ceux d'une solution micellaire de TPP et de la solution mère de nanotubes de type CoMoCAT (NT) de concentration similaire en nanotube. Dans l'infrarouge (environ de 1 eV à 1,5 eV), on identifie les transitions S_{11} des nanotubes tandis que la contribution des TPP est négligeable. Dans le visible (de 1,7 eV à 2,7 eV), les contributions des bandes Q des TPP et des transitions S_{22} des nanotubes sont mêlées et compliquent l'interprétation des spectres. Dans la partie bleue du spectre (vers 3 eV), le spectre est dominé par la bande de Soret des TPP.

L'analyse de l'influence de la fonctionnalisation sur ces spectres permet de mettre en évidence l'interaction entre les nanotubes et les molécules de porphyrines. Les transitions S_{11} et S_{22} présentent un décalage global vers les basses énergies d'environ 25 meV.

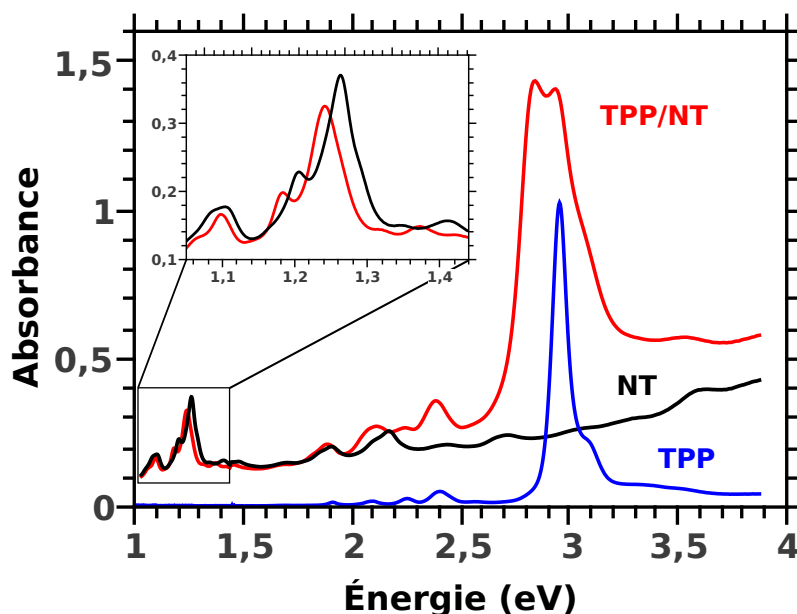


FIGURE 5.6 – Spectre d’absorption de solutions micellaires de nanotubes (NT, noir) et de nanotubes fonctionnalisés (TPP/NT, rouge) de même concentration en nanotube. Comparaison avec un spectre d’absorption d’une solution micellaire diluée de porphyrine (TPP, bleu).

Ceci s’interprète comme une modification de l’environnement des nanotubes par le protocole de fonctionnalisation. Une augmentation de la permittivité diélectrique du milieu environnant un nanotube augmente l’écrantage des interactions dans celui-ci ce qui diminue l’énergie des transitions [11,210]. Le système π fortement délocalisé des molécules de TPP les rendent fortement polarisables, il est donc plausible que leur présence autour du nanotube augmente effectivement la permittivité diélectrique autour de celui-ci. Comme cet effet est censé devenir négligeable pour des distances supérieures au nanomètre [70], on peut en déduire que les TPP sont très proches des nanotubes. Et comme le décalage des raies conserve leur allure et leur largeur, on peut en déduire que la couche de molécules de TPP recouvre chaque nanotube de façon homogène.

Lors de la fonctionnalisation, l’absorption de la bande de Soret des molécules de TPP à 2,95 eV est fortement réduite. Une nouvelle composante apparaît à plus basse énergie à 2,82 eV qui s’interprète comme l’absorption de la bande de Soret des TPP liées aux nanotubes. Ce décalage spectral est similaire à celui observé pour des porphyrines déposées sur un substrat [211]. D’après cette étude, ce décalage est dû à un changement de conformation de la porphyrine où l’angle entre les plans des groupes phényles et le plan du macrocycle diminue. Cela permet d’aplanir la molécule et d’optimiser l’interaction avec le substrat. Le décalage spectral est aussi compatible avec une protonation des TPP ou leur agrégation [205,212]. Mais le pH de la solution fixé à 8 par un tampon ainsi que les faibles concentrations mises en jeu permettent d’éliminer ces hypothèses.

L’interprétation de ces décalages comme conséquence de la formation de composés

TPP/NT est confirmée par la comparaison de spectres d'absorption de la solution au cours de la fonctionnalisation par Cyrielle Roquelet [116]. On y observe en fonction d'une durée de sonication un décalage progressif des transitions des nanotubes, une diminution de la bande de Soret des TPP libres et une augmentation de celle attribuée aux TPP liées. Tous les travaux effectués dans le cadre de cette thèse sont effectués sur des solutions telles que les concentrations et le protocole permettent une fonctionnalisation complète de tous les nanotubes par des TPP. Une quantité non négligeable de TPP libre résiduelle est en général encore présente.

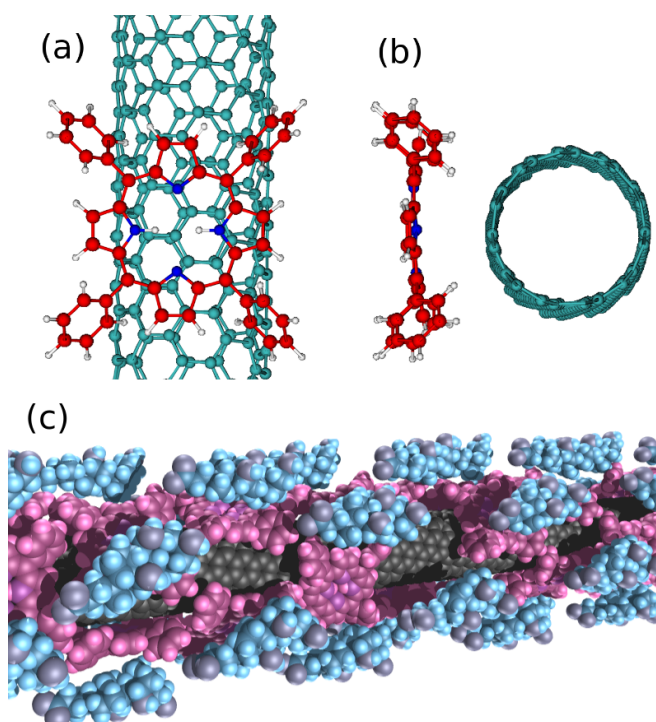


FIGURE 5.7 – (a) et (b) Géométrie préférentielle des complexes de nanotubes (vert) et porphyrines (carbones en rouge) d'après un calcul de Correa *et al.* [213]. (c) Schéma de la configuration d'un nanotube (noir) enrobé de porphyrine (rose) dans des micelles de cholate (bleu).

L'interaction observée entre les nanotubes et les porphyrines est interprétée comme une interaction $\pi - \pi$. L'hybridation de type sp^2 des orbitales atomiques dans les nanotubes aboutit à la formation d'un système π fortement délocalisé sur l'ensemble du nanotube qui peut se lier efficacement avec le système π d'autres molécules conjuguées. Des calculs menés par différents groupes permettent de confirmer cette forte interaction entre les molécules de TPP et les nanotubes de carbone et de préciser la géométrie du composé. Il a été montré que la conformation la plus stable de tels composés est celle où les systèmes conjugués de la molécule organique et du nanotube de carbone (ou du graphène) sont parallèles [214–216], au contraire du cas de l'interaction entre petites molécules aromatiques où des conformations décalées ou perpendiculaires sont courantes [217]. Correa *et al.* se sont notamment intéressés à la modélisation de l'in-

teraction entre des nanotubes de chiralité (6,5) (l'espèce chirale majoritaire dans les nanotubes CoMoCAT) et des tétraphényle-porphyrines à base libre [213]. Ils en ont déduit une énergie d'interaction supérieure à 1 eV (très grande devant l'énergie thermique à température ambiante $k_B T_{\text{amb}} = 25$ meV) et que les propriétés d'absorption des nanotubes et des TPP étaient faiblement perturbées. Un schéma de la géométrie d'équilibre obtenue est représenté figure 5.7a et b. Notons que l'énergie de liaison TPP-nanotube est de l'ordre de celle d'une liaison covalente. Mais l'interaction entre une molécule de TPP et un nanotube fait intervenir environ une vingtaine d'électron de ce dernier, les propriétés électroniques du nanotube sont alors peu altérées par l'interaction. Ces résultats sont compatibles avec nos mesures de spectres d'absorption ainsi qu'avec la forte stabilité des solutions.

Les mesures de spectres d'absorption de solution de nanotubes fonctionnalisés, confortées par des modélisations numériques d'autres équipes, montrent que le protocole présenté permet l'élaboration de composés stables, de propriétés intrinsèques d'absorption peu altérées malgré la forte interaction entre les nanotubes et les TPP. Un schéma du recouvrement des nanotubes par les porphyrine est présenté figure 5.7c.

5.2.3 Démonstration d'un transfert d'énergie

L'étude du couplage entre nanotubes et porphyrines est approfondie par la spectroscopie de photoluminescence des composés nanotubes-porphyrines. Des cartes d'excitation de la photoluminescence (PLE) des solutions de nanotubes nus (NT) et de nanotubes fonctionnalisés (TPP/NT) sont présentées figure 5.8 La carte de PLE des nanotubes non fonctionnalisés a déjà été étudiée section 3.1.3. On retrouve des pics intenses correspondant à une excitation résonante avec les transitions S_{22} (1,8-2,5 eV) puis émission de la transition S_{11} (1-1,4 eV) correspondante après relaxation interne. La carte de PLE des composés TPP/NT présente les mêmes structures pour des transitions décalées vers les basses énergies d'environ 25 eV du fait de la fonctionnalisation. La conservation de la luminescence des nanotubes malgré la modification de leur environnement est une preuve de la préservation de leurs propriétés optiques et électroniques intrinsèques.

Une différence frappante entre ces deux cartes est l'apparition d'une forte émission pour une excitation à 2,8 eV. Cette énergie correspond à l'absorption par la bande de Soret des TPP liées aux nanotubes. L'émission dans le domaine 1-1,4 eV ne peut pas être attribuée à une transition des TPP car ces molécules luminescent à plus haute énergie à 1,7 eV et 1,8 eV d'après la section 5.2. De plus, cette émission présente un spectre correspondant précisément aux transitions S_{11} des nanotubes. L'observation de la luminescence des nanotubes après une excitation des porphyrines est une preuve d'un transfert d'énergie depuis les molécules de TPP vers les nanotubes de carbone. Ce transfert semble d'ailleurs manifeste pour chacune des espèces chirales de cet échantillon de nanotubes CoMoCAT, il en est de même pour des nanotubes HiPCO contenant d'autres chiralités [124].

Efficacité du transfert d'énergie

Les expériences de photoluminescence permettent une première estimation de l'efficacité du transfert d'énergie entre les TPP et les nanotubes. En effet, si le donneur

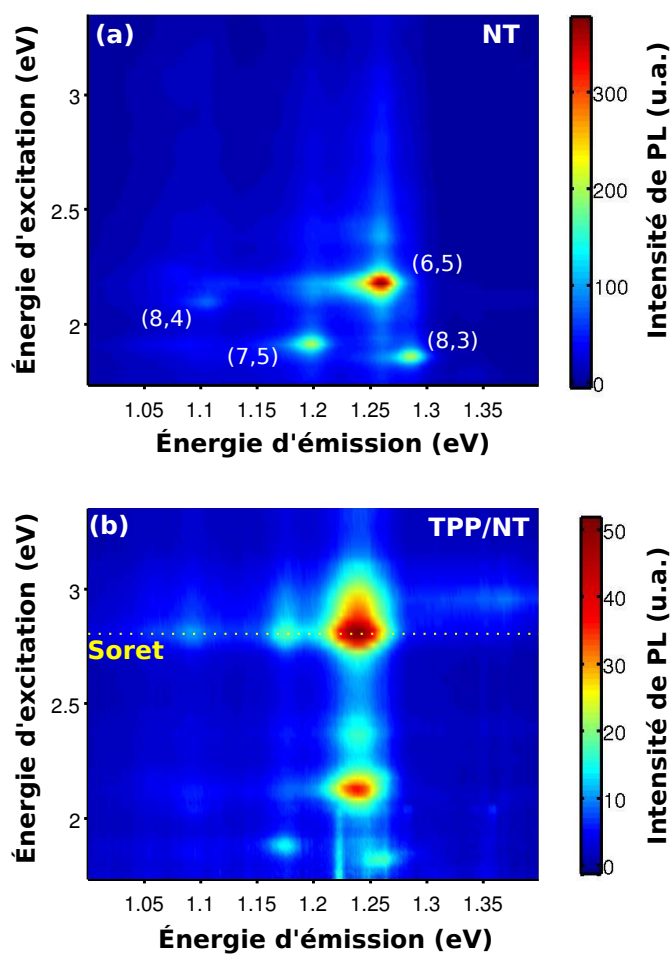


FIGURE 5.8 – Cartes de PLE de solutions de nanotubes CoMoCAT (a) et de CoMoCAT fonctionnalisés par des TPP (b). Une excitation de la bande de Soret des TPP liées conduit à la luminescence des nanotubes.

transmet une partie de son énergie à un accepteur, sa probabilité de relaxation par recombinaison radiative est alors réduite. L'émission de photons par des transitions intrinsèques au donneur est donc d'autant plus diminuée que le transfert est efficace. La figure 5.9b compare les spectres de photoluminescence d'une solution de TPP en micelles et d'une solutions de composés TPP/NT de concentration similaire en TPP. L'excitation est résonante avec la bande de Soret donc à 2,95 eV pour les TPP libres et à 2,82 eV pour les NT/TPP. On observe une diminution drastique du signal de photoluminescence intrinsèque aux porphyrines de plus de trois ordres de grandeurs pour les porphyrines liées aux nanotubes. L'absence de décalage du spectre d'émission de la solution TPP/NT permet de supposer que l'émission résiduelle observée est probablement due aux molécules de TPP libres résiduelles. Cette hypothèse a été confirmée par une étude détaillée par Cyrielle Roquetalet dans son manuscrit de thèse [116] : pour une émission à 1,9 eV, les spectres de PLE des échantillons de TPP et de TPP/NT sont identiques, donc les porphyrines libres résiduelles sont bien responsables du signal de l'échantillon TPP/NT. La largeur spectrale de la bande de Soret permet en effet aux TPP libres d'absorber tout de même à 2,82 eV. On ne mesure ainsi qu'une borne supérieure de l'intensité d'émission des TPP liées.

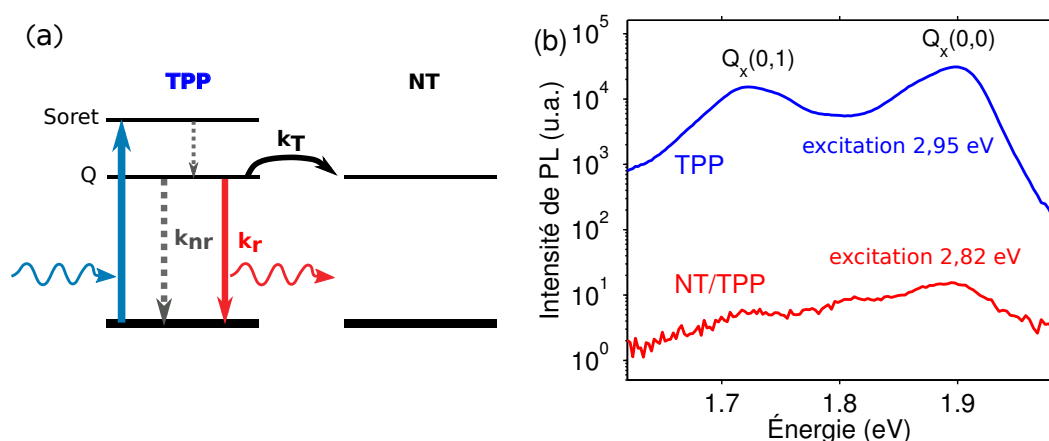


FIGURE 5.9 – (a) Schéma de relaxation de la TPP après excitation de la bande de Soret. Les mécanismes envisagés sont un transfert vers les nanotubes (k_T), une recombinaison radiative (k_r) ou non radiative (k_{nr}). (b) Spectre de photoluminescence des solutions de TPP libres (bleu) et NT/TPP (rouge), sous excitation avec leur bande de Soret respective à 2,95 eV et 2,82 eV.

Définissons les différents taux de relaxation de la molécule de porphyrine k_r , k_{nr} et k_T correspondant respectivement à la relaxation radiative menant à la luminescence des bandes Q , à la relaxation non radiative, et à la relaxation par transfert d'énergie vers les nanotubes. Il est possible de définir l'efficacité du transfert d'énergie η_T par :

$$\eta_T = \frac{k_T}{k_T + k_r + k_{nr}}. \quad (5.1)$$

Cette définition correspond au rendement quantique du transfert : η_T donne la probabilité de relaxation par un transfert vers le nanotube. Par ailleurs on peut relier

à ces taux de relaxation l'intensité émise par recombinaison radiative dans le cas des TPP libres I_{TPP} et par les TPP liées $I_{\text{TPP/NT}}$:

$$I_{\text{TPP}} \propto \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad I_{\text{TPP/NT}} \propto \frac{k_r}{k_T + k_r + k_{nr}}. \quad (5.2)$$

La mesure de photoluminescence de la figure 5.9 donne $I_{\text{TPP/NT}}/I_{\text{TPP}} < (3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$, on peut alors exprimer l'efficacité du transfert :

$$\eta_T = \frac{1/I_{\text{TPP/NT}} - 1/I_{\text{TPP}}}{1/I_{\text{TPP/NT}}} = 1 - \frac{I_{\text{TPP/NT}}}{I_{\text{TPP}}}, \quad (5.3)$$

$$\text{donc : } \boxed{1 - \eta_T < (3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}} \quad (5.4)$$

L'efficacité du transfert est très proche de 100%, les canaux de relaxation intrinsèques de la porphyrine sont quasiment négligeables. Une telle valeur de l'efficacité indique aussi que ce transfert est efficace quel que soit les propriétés du nanotube en contact avec les porphyrines : diamètre, angle chiral, caractère semi-conducteur ou métallique. Par exemple, si une chiralité minoritaire constituant une fraction $f = 10\%$ des nanotubes présentait un taux de transfert η'_T inférieur à 90%, l'intensité de photoluminescence de la solution de complexes vérifierait alors $I_{\text{TPP/NT}} > f \cdot (1 - \eta'_T) \cdot I_{\text{TPP}} = 0,01 \cdot I_{\text{TPP}}$, ce qui est bien au dessus de la limite de détection.

5.3 Dynamique du transfert d'énergie

Le transfert d'énergie entre porphyrines et nanotubes est extrêmement efficace. Les mesures de photoluminescence en régime stationnaire permettent de donner une borne inférieure de 10^3 au rapport entre le taux de transfert et le taux de relaxation intrinsèque aux porphyrines. Cela signifie que le transfert est très rapide devant les processus intrinsèques de recombinaison. La double résolution temporelle et spectrale de la spectroscopie pompe-sonde est bien adaptée à un approfondissement de l'étude de la dynamique du transfert. Dans certains composés similaires (par exemple [218], ou chapitre 9 de la référence [219]), la brièveté de la durée des transferts d'énergie peut atteindre le régime des femtosecondes. De plus, l'accordabilité du faisceau pompe permise par l'optique non-linéaire permet d'exciter les nanotubes par l'intermédiaire de la nouvelle voie ouverte par la fonctionnalisation des nanotubes. l'accordabilité de la sonde permettant d'évaluer la population transitoire présente dans chaque bande ou niveau d'énergie au cours du transfert.

5.3.1 Stabilité d'échantillons en phase solide

Dans le cas d'une hétérojonction entre deux macromolécules conjuguées, le transfert à l'interface entre les deux unités est potentiellement assisté par des phonons [220]. La température est un paramètre clé d'une étude de l'influence des phonons sur le transfert d'énergie. Il a donc été envisagé de déposer sur un substrat des composés issus des solutions micellaires. L'utilisation d'un échantillon en phase solide permettrait alors une étude sur une gamme de température plus large que celle de l'eau liquide. Le

dispositif expérimental décrit chapitre 3 a été adapté dans le but d'étudier la stabilité de ces échantillons. La photodiode de détection a été remplacée par une caméra CCD à base de silicium pour mesurer le spectre de photoluminescence des composés dans le visible et le proche infrarouge. L'avantage de ce dispositif est de pouvoir étudier la luminescence des composés sous éclairage par des impulsions femtosecondes.

L'ensemble des études présentées dans cette section montrent que ces dépôts présentent des défauts de stabilité. Pour commencer, l'intensité de photoluminescence des nanotubes se dégrade à l'échelle de quelques minutes sous exposition à des impulsions femtosecondes d'énergie supérieure à 2,2 eV. La figure 5.10 présente un exemple de dégradation de la photoluminescence. La courbe rouge représente la photoluminescence des nanotubes sous excitation par un laser HeNe continu à 1,96 eV. On observe un pic de luminescence large centré à 1,23 eV attribué à la transition S_{11} des nanotubes (6,5) du dépôt. La photoluminescence à haute énergie est due à l'émission des bandes Q des TPP de l'échantillon. Après une exposition de quelques minutes aux impulsions de l'OPA accordé à 3,1 eV, un nouveau spectre de photoluminescence excité par le laser HeNe est enregistré (courbe noire). L'altération du spectre de PL est drastique, la raie attribuée aux nanotubes est à peine détectable, la queue de la raie d'émission des TPP étant quant à elle encore présente. Plus généralement, l'annihilation de la luminescence des nanotubes a été observée pour l'exposition à des impulsions d'énergie supérieure à 2,2 eV.

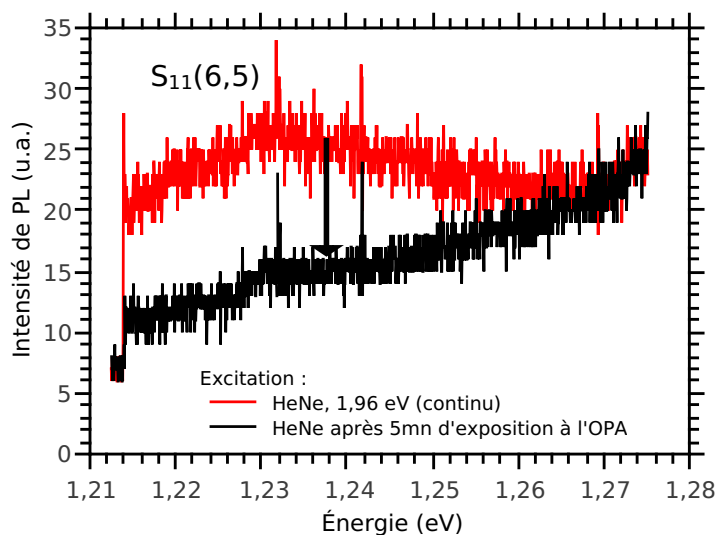


FIGURE 5.10 – Spectre de photoluminescence d'un dépôt de composés NT/TPP sous excitation HeNe avant (rouge) et après exposition aux impulsions de l'OPA accordé à 3,1 eV (noir).

La luminescence des TPP a aussi été étudiée à l'aide du même dispositif. À température ambiante, l'intensité de luminescence des porphyrines se dégrade à l'échelle de quelques minutes lors d'une excitation à puissance modérée dans le proche UV quelle que soit la nature de l'excitation (diode laser continue à 3,06 eV ou impulsions femto-

secondes à 3,1 eV). Une excitation relativement peu intense de 10^{13} photons/cm² par impulsions suffit pour observer cette dégradation très rapide. L'aspect impulsionnel de l'excitation n'est pas en cause car une excitation continue de même puissance moyenne produit le même effet. Par exemple, la figure 5.11 présente des spectres de PL du dépôt dans le domaine correspondant à l'émission de la bande $Q_x(0,0)$ des TPP. L'excitation est effectuée par une diode laser continue à 3,06 eV. On remarque que l'intensité de luminescence se dégrade continûment sur l'ensemble du spectre. Elle est atténuée d'un facteur 3 après environ 30 mn d'exposition.

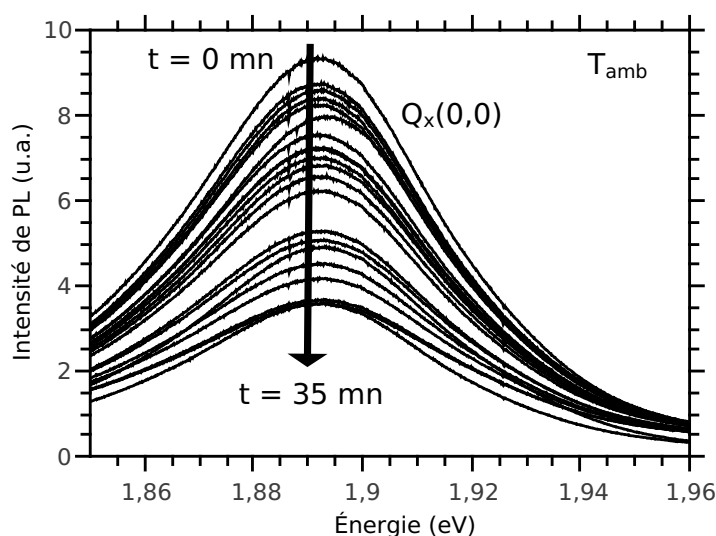


FIGURE 5.11 – Évolution pendant 35 mn du spectre de photoluminescence d'un dépôt de composés NT/TPP sous excitation continue à 3,06 eV à température ambiante.

Ces effets ont aussi été étudiés à température cryogénique. Un autre dispositif du laboratoire a été utilisé, ce dernier permettant d'étudier la photoluminescence d'échantillons placés dans un cryostat à hélium mais pas d'utiliser les sources lumineuses impulsionnelles. À basse température (10 K), nous observons qu'une excitation continue à 3,06 eV déforme l'allure du spectre de luminescence des porphyrines sans perte d'intensité globale. La figure 5.12 présente l'évolution du spectre de photoluminescence du dépôt à 10 K sous excitation par une diode laser dans le domaine spectral d'émission des bandes Q des TPP. Cette évolution présente trois points isobestiques aux énergies de 1,86 eV, 1,91 eV et 1,97 eV : l'intensité de PL est constante pour ces énergies (lignes pointillées). Entre ces points isobestiques, les flèches permettent de repérer le sens d'évolution de l'intensité de PL. La présence de points isobestiques suggère que les molécules de TPP participent à une réaction, physique ou chimique, dont la stoechiométrie est inchangée au cours du temps, et qu'aucune réaction secondaire ne se produit. Le comportement à basse température est très différent de celui à température ambiante où l'ensemble du spectre voit son intensité décroître au cours du temps. Mais dans tous les cas, une excitation à une énergie supérieure à 3 eV altère considérablement les propriétés optiques des molécules de TPP.

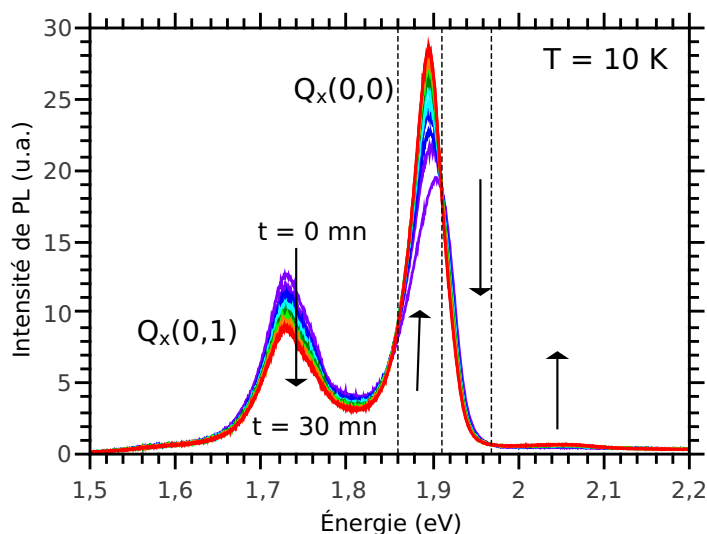


FIGURE 5.12 – Évolution pendant 30 mn du spectre de photoluminescence d'un dépôt de composés NT/TPP sous excitation continue à 3,06 eV à une température de 10 K. L'évolution présente trois points isobestiques (lignes pointillées). Les flèches indiquent le sens d'évolution de l'intensité de PL.

Une altération directe des nanotubes est peu probable car des études précédentes montrent qu'ils résistent bien aux impulsions lumineuses [221]. Ces observations suggèrent alors que l'environnement des nanotubes est fortement perturbé par éclairage à des énergies supérieures à 2,2 eV (annihilation de leur luminescence). Une modification de l'arrangement des TPP au voisinage des nanotubes est suggérée par le changement d'allure du signal de PL des porphyrines. Il n'est donc pas possible d'étudier le transfert dans des dépôts de composés TPP/NT à l'aide d'impulsions femtosecondes car la résonance de Soret des TPP à 2,78 eV se situe au dessus du seuil de dégradation de l'échantillon. En revanche, la convection et la diffusion permettent aux solutions aqueuses d'évacuer plus efficacement l'énergie apportée par les impulsions et de renouveler le matériau pompé entre deux impulsions. Aucune dégradation de l'échantillon n'est observée pour des flux de photons inférieurs à $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. L'étude présentée dans la suite de ce chapitre a donc été effectuée sur des solutions micellaires aqueuses de nanotubes CoMoCAT nus ou fonctionnalisés. Des comparaisons seront effectuées avec des solutions micellaires de TPP.

5.3.2 Relaxation de la porphyrine

Cette section s'intéresse à l'étude de la dynamique de relaxation du donneur, la molécule de porphyrine. Étudier le retour à l'équilibre des TPP libres après leur excitation directe donne des informations sur la dynamique du transfert. Cette étude a été effectuée par Damien Garrot dans les locaux du Laboratoire Aimé Cotton de l'ENS Cachan. Le dispositif de spectroscopie pompe-sonde utilisé est légèrement différent de celui décrit chapitre 3. Il est basé sur un oscillateur Ti:Sa d'énergie accordable de 1,4 eV

à 1,55 eV (environ de 800 à 880 nm) couplé à un doublage de fréquence délivrant des impulsions à la fréquence de 80 Mhz et de durée à mi-hauteur de 135 fs (donc des impulsions près de deux fois plus courtes que celles du dispositif du Laboratoire Pierre Aigrain exposé chapitre 3). Il permet des mesures en configuration dégénérée : les photons pompe et sonde sont issus du même faisceau et ont la même fréquence. Cela permet de sonder la dynamique de relaxation de la transition de Soret des TPP libres.

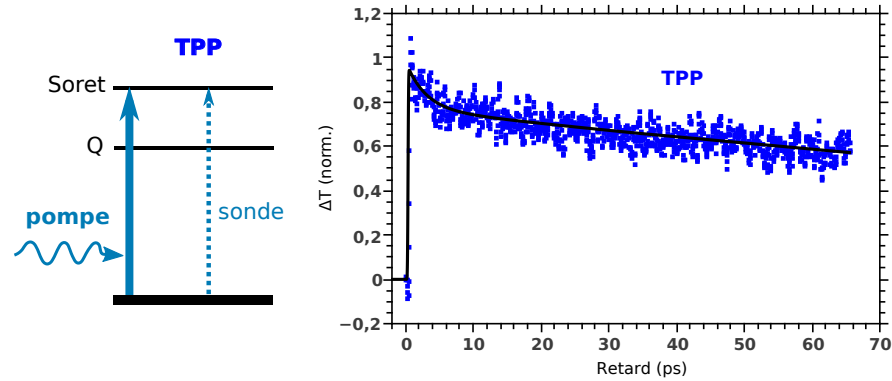


FIGURE 5.13 – Dynamique de transmission transitoire normalisée de la bande de Soret de porphyrines libres (2,95 eV) pour une pompe accordée sur la même transition. La figure 5.14 présente un zoom pour des retards inférieurs à la picoseconde avec une meilleure résolution temporelle.

La figure 5.13 présente la transmission transitoire d’une solution micellaire de TPP pompée et sondée en résonance sur la bande de Soret à 2,95 eV. Le flux de photons est de $6 \cdot 10^{13}$ photons.cm⁻² par impulsion. La variation de transmission est positive, en accord avec un peuplement transitoire de la bande de Soret ou un dépeuplement du niveau fondamental. On observe principalement deux composantes dans la dynamique de relaxation. Une décroissance très rapide du signal a lieu à une échelle de temps inférieure à la picoseconde, non résolue dans cette mesure à cause du bruit et du pas de mesure de 50 fs. Puis la relaxation devient beaucoup plus lente, de temps caractéristique très supérieur à la fenêtre temporelle de mesure de 50 ps. La figure 5.14 présente un zoom pour des retards inférieurs à la picoseconde avec une meilleure résolution temporelle. Ces observations s’interprètent à l’aide des études évoquées section 5.1.2 [203,204]. La population électronique apportée par la pompe au niveau de Soret relaxe en environ 150 fs vers le niveau Q_x de temps de vie 12 ns, très grand devant le retard pompe-sonde maximum. Lorsqu’un électron est dans cet état, le niveau de Soret est de nouveau vide et ne contribue plus à un signal pompe-sonde. Mais le niveau fondamental reste dépeuplé, son absorption reste donc amoindrie. C’est pourquoi on observe un blanchiment transitoire de la bande de Soret même lorsque le niveau excité de cette transition est dépeuplé.

Pour effectuer la même étude sur les TPP liées aux nanotubes, le dispositif est accordé à une énergie de 2,83 eV en résonance avec la bande de Soret des composés hybrides. La transmission transitoire des TPP liées est représentée figure 5.14. Le comportement est drastiquement différent de celui des TPP libres. La transmission retourne quasiment à sa valeur d’équilibre en une fraction de picoseconde. Cela signifie

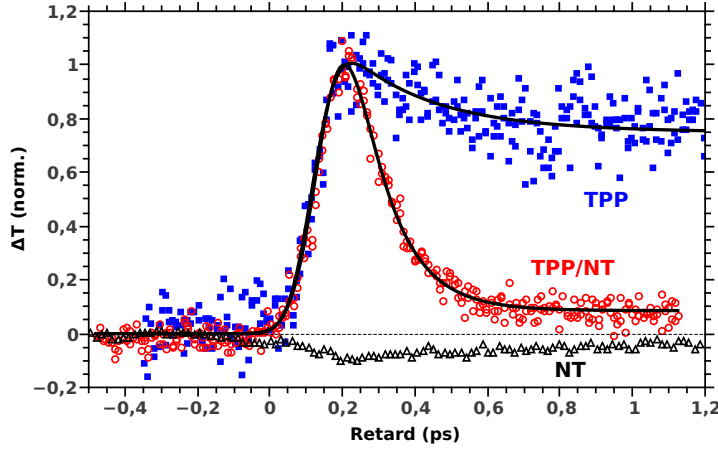


FIGURE 5.14 – Comparaison des transmissions transitoires des bandes de Soret des porphyrines libres TPP (carrés bleus) et des porphyrines liées aux nanotubes TPP/NT (losanges rouges) pompées sur leur bande de Soret. Comparaison avec le cas d’une solution de nanotubes NT (triangles noirs) de même concentration en nanotubes et affecté du même facteur de normalisation que la solution TPP/NT. Ajustement exponentiel (lignes noires) des données dont le résultat est donnée tableau 5.1.

que dans cet intervalle de temps après excitation, les molécules de TPP sont retournées à l’équilibre : d’une part le niveau B est de nouveau vide, et d’autre part le niveau fondamental est de nouveau rempli. La composante résiduelle aux temps supérieurs à la picoseconde est attribuée aux TPP libres présentes en excès dans la solution de TPP/NT, car elles sont légèrement pompées à 2,83 eV. Ceci se vérifie en observant l’évolution de l’amplitude de ce fond lorsqu’on désaccorde légèrement la pompe. La contribution de la réponse intrinsèque des nanotubes au signal de la solution TPP/NT a été étudiée en mesurant la transmission transitoire dans les mêmes conditions d’une solution de nanotubes non fonctionnalisés de même concentration en nanotubes. Le facteur de normalisation appliqué à la courbe de transmission transitoire de TPP/NT figure 5.14 a alors été aussi appliqué à la transmission transitoire de NT pour comparer leurs amplitudes. Remarquons que le signal correspondant aux nanotubes est négatif et d’amplitude dix fois plus faible que celui de la solution TPP/NT. Ainsi, le signal positif de la solution TPP/NT est majoritairement dû aux molécules de porphyrine, libres ou liées.

On peut alors conclure que le transfert d’énergie est responsable de la relaxation très rapide des TPP liées dont nous allons effectuer une étude quantitative. Les dynamiques normalisées de la figure 5.14 sont ajustées par la fonction suivante (voir relation 3.14) :

$$\Delta T(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)R(\tau - t)dt \quad (5.5)$$

où $g(t) = \exp(-t^2/2w^2)$ est la réponse instrumentale normalisée en amplitude de durée caractéristique $w = 57$ fs et $R(t)$ est la fonction de réponse impulsionnelle du matériau. Pour prendre en compte la relaxation indépendante des TPP libres et

	A_1	A_2	τ_1	τ_2
TPP	$0,4 \pm 0,2$	0,8	$\sim 0,2$ ps	$\gg 10$ ps
TPP/NT	3 ± 1	0,1	$0,10 \pm 0,02$ ps	$\gg 10$ ps

TABLE 5.1 – Résultats d’ajustement des dynamiques

des TPP liées aux nanotubes, la fonction de réponse utilisée est bi-exponentielle : $R(t) = \theta(t) \cdot [A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)]$ où la fonction de Heaviside $\theta(t)$ permet de respecter la causalité. La normalisation de ces fonctions est telle que la somme des contributions $A_1 + A_2$ serait égale à 1 si la durée d’impulsion w était négligeable devant les temps de relaxation. Les résultats sont présentés tableau 5.1. Une forte incertitude règne sur l’estimation des poids des composantes rapides A_1 à cause du niveau de bruit. De plus, quand le temps caractéristique de relaxation τ_1 devient du même ordre de grandeur de la durée de la réponse instrumentale w , la valeur de l’amplitude A_1 est très sensible à ces grandeurs. Ces deux raisons imposent au paramètre A_1 une incertitude d’au moins 30%. On trouve une composante A_1 dépassant 1, cela indique qu’avant même la fin de l’excitation, une fraction notable des TPP excitées est déjà retournée à l’équilibre, ce qui est dû à une durée d’excitation w non négligeable devant le temps de relaxation τ_1 . Pour l’échantillon de composés hybrides, le rapport des contributions des TPP liées sur les TPP résiduelles libres est de l’ordre de $A_1/A_2 \simeq 30$. Contrairement aux expériences de photoluminescences sur les TPP, on observe ici directement la réponse des TPP liées.

Les temps de vie respectifs des bandes Q_x des TPP libres ($\tau_{\text{TPP}} = 12$ ns), responsables de la luminescence, et des TPP liées ($\tau_{\text{TPP/NT}} = 100 \pm 20$ fs) peuvent être reliés aux taux de relaxation introduits dans la section précédente $1/\tau_{\text{TPP}} = (k_r + k_{nr})$ et $1/\tau_{\text{TPP/NT}} = (k_T + k_r + k_{nr})$. On en déduit alors une nouvelle estimation de l’efficacité du transfert vers les nanotubes :

$$\eta_T = \frac{k_T}{k_T + k_r + k_{nr}} = \frac{1/\tau_{\text{TPP/NT}} - 1/\tau_{\text{TPP}}}{1/\tau_{\text{TPP/NT}}} = 1 - \frac{\tau_{\text{TPP/NT}}}{\tau_{\text{TPP}}} = 1 - (0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$$

donc : $\boxed{1 - \eta_T = (0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}}$ (5.6)

Cette évaluation de l’efficacité du transfert, plus précise que l’évaluation par la photoluminescence, permet de confirmer que le rendement quantique du transfert est très proche de 100%. Ce résultat est particulièrement spectaculaire pour des molécules liées de façon non-covalente.

5.3.3 Transfert vers les nanotubes de carbone

L’étude pompe-sonde du donneur (TPP) a permis d’évaluer la vitesse à laquelle celui-ci cède son énergie. Il convient alors d’effectuer une étude similaire sur l’accepteur, les nanotubes de carbone, en vue notamment d’estimer les niveaux d’énergie impliqués dans le transfert. Les résultats des expériences de photoluminescence ont montré que le transfert d’énergie induisait une luminescence des transitions S_{11} des nanotubes. Une configuration particulièrement intéressante est donc d’accorder la pompe sur la bande de Soret et de sonder la transition S_{11} . Ceci nécessite un dispositif pompe-sonde à deux

couleurs, contrairement à l'étude des TPP. Le dispositif utilisé est celui du Laboratoire Pierre Aigrain décrit chapitre 3. Les échantillons étudiés sont les solutions micellaires aqueuses évoquées dans les sections précédentes. L'amplificateur paramétrique optique (OPA) ne permet de générer que des photons pompe d'énergie inférieure à 2,78 eV. La largeur spectrale du faisceau pompe définie par un ajustement gaussien donne $w = 14$ meV (voir section 3.2.2), la largeur spectrale de chacune des contributions (des TPP libres ou liées) à la bande d'absorption à 3 eV de la solution TPP/NT est de $w = 60$ meV (voir figure 5.15b). Bien que la valeur de 2,78 eV ne soit pas strictement résonante avec la bande de Soret des TPP liées (2,83 eV), elle permet de les exciter sélectivement en limitant l'excitation des TPP libres résiduelles, voir figure 5.15. De même, utiliser comme pompe le Ti:Sa doublé en fréquence à 3,1 eV permet d'exciter sélectivement les TPP libres. Ces deux valeurs de pompe sont hors résonance pour l'ensemble des espèces chirales de nanotubes présentes dans les CoMoCAT, les transitions S_{22} étant à plus basse énergie (2,5 eV au maximum pour les (5,4)) et les S_{33} à bien plus haute énergie (3,54 eV minimum pour les (6,5)).

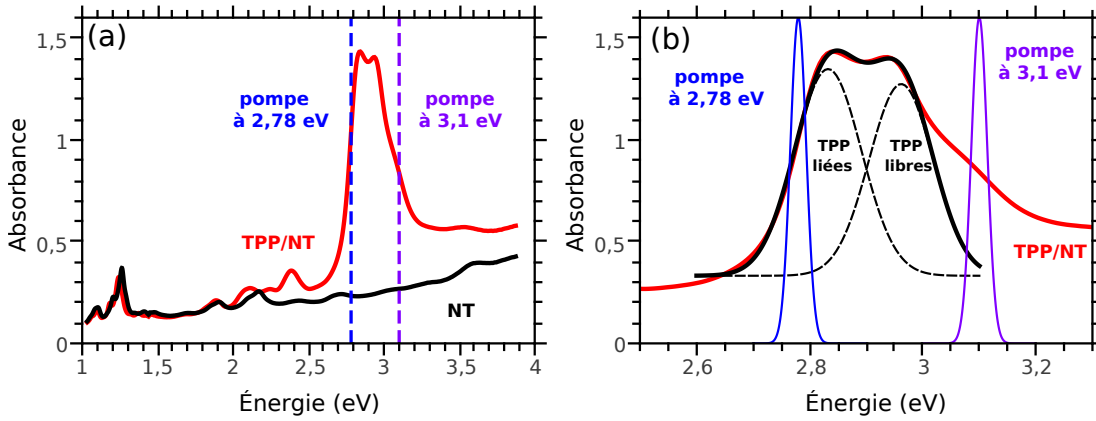


FIGURE 5.15 – (a) Spectre d'absorption des échantillons NT (noir) et TPP/NT (rouge). (b) Ajustement des contributions des TPP liées et libres (noir), comparaison avec les spectres des pompes utilisées dans cette étude. Accorder la pompe respectivement à 2,78 eV ou 3,1 eV permet d'exciter sélectivement les TPP liées ou libres.

Relaxation excitonique

La transmission transitoire a été mesurée pour des énergies de sonde de 870 nm (1,425 eV) à 1070 nm (1,159 eV) avec un pas constant de 5 nm (de 5 à 8 meV dans ce domaine). L'énergie de pompe est réglée à 2,78 eV pour exciter sélectivement les TPP liées. Pour cette énergie de pompe, à la limite de la bande de l'OPA, la puissance de pompe présente des fluctuations et une dérive importante, source d'incertitude dans les mesures de spectres transitoires. L'intensité lumineuse de la pompe est de 6.10^{13} photons.cm⁻² par impulsion. La réponse instrumentale a été mesurée par émission Raman stimulé (voir section 3.2.3) pour un couple d'énergie ($\hbar\omega_p = 2,78$ eV, $\hbar\omega_s = 2,353$ eV), la largeur caractéristique est $w = 95$ fs. Le chirp a été compensé *a posteriori*, voir section 3.3.1. Dans un premier temps, intéressons-nous à la dynamique

de relaxation de la transition S_{11} des nanotubes présentée figure 5.16. La sonde résonante avec la transition S_{11} de la chiralité majoritaire (6,5) est à 1,2585 eV pour les nanotubes non fonctionnalisés (NT) et à 1,2335 eV pour les nanotubes fonctionnalisés (TPP/NT), la largeur spectrale de la sonde étant de 1,5 meV. La concentration en nanotube est similaire pour les deux échantillons. La principale différence est l'augmentation de l'amplitude du signal d'un facteur 2,3 dans le cas des nanotubes fonctionnalisés. L'interprétation de spectres d'absorption transitoire permettra d'approfondir la comparaison section suivante. Ainsi, l'utilisation des TPP pour collecter les photons permet de peupler environ deux fois plus les nanotubes pour une même puissance d'excitation. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation du signal de PL des nanotubes fonctionnalisés d'un facteur similaire sous excitation à 2,78 eV, comparé au cas des nanotubes seuls.

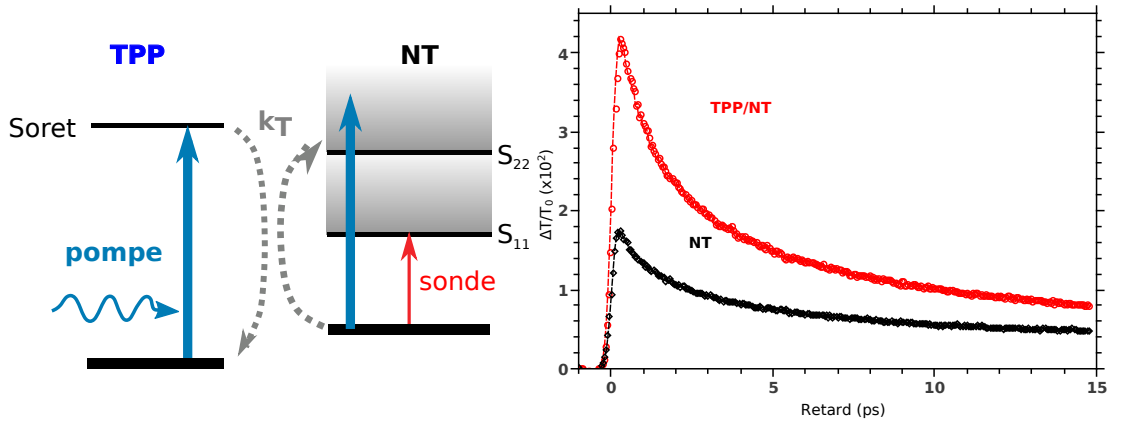


FIGURE 5.16 – Transmission transitoire de NT et de TPP/NT, pompé à 2,78 eV (en résonance avec les TPP liées et hors-résonance pour les nanotubes) et sondé sur la transition S_{11} des nanotubes.

Les dynamiques normalisées figure 5.17 permettent une comparaison de la relaxation des excitons dans les nanotubes et dans les composés TPP/NT pour les chiralités (6,5) et (6,4). Les énergies de sonde correspondantes sont présentées tableau 5.2. Aucune différence ni entre les échantillons, ni entre les chiralités, n'est discernable dans l'établissement de la population excitonique S_{11} , bien reproduite par la relation 3.14 pour une réponse instrumentale de durée caractéristique $w = 0,13$ ps. Aucun temps de montée supérieur à la durée de la réponse instrumentale n'est observé, en accord avec un transfert très rapide (100 fs, voir section 5.3.2) et une recombinaison inter-sous-bande estimée à 40 fs [152]. La réponse instrumentale du dispositif pompe-sonde à deux couleurs est deux fois plus longue que celui utilisé pour sonder les TPP (voir section 5.3.2), ce qui explique que le transfert ne soit pas résolu ici. La recombinaison des excitons est similaire dans les deux échantillons. On observe une légère accélération de la relaxation dans le cas des nanotubes (6,5) fonctionnalisés par comparaison aux (6,5) bruts, évolution mineure comparée à l'accélération drastique de la relaxation des TPP dans les composés. Mais cette observation n'est pas systématiquement vérifiée pour les différentes chiralités. Les différences peuvent donc vraisemblablement provenir d'une dérive en puissance des faisceaux pompe ou sonde. La valeur précise de la fréquence de

	NT		TPP/NT	
chiralité	(6,5)	(6,4)	(6,5)	(6,4)
$\hbar\omega_s$ (eV)	1,259	1,409	1,234	1,370

TABLE 5.2 – Énergies permettant de sonder sélectivement la transition S_{11} des espèces (6,5) et (6,4), voir figure 5.17.

la sonde peut aussi avoir une influence sur la dynamique comme vu section 4.2.2. Ces résultats confirment que la présence des TPP dans les composés ne perturbe que très peu les propriétés intrinsèques des nanotubes. On peut conclure qu'une fois qu'un exciton est généré dans celui-ci, sa relaxation est quasiment indépendante de la présence de TPP à proximité.

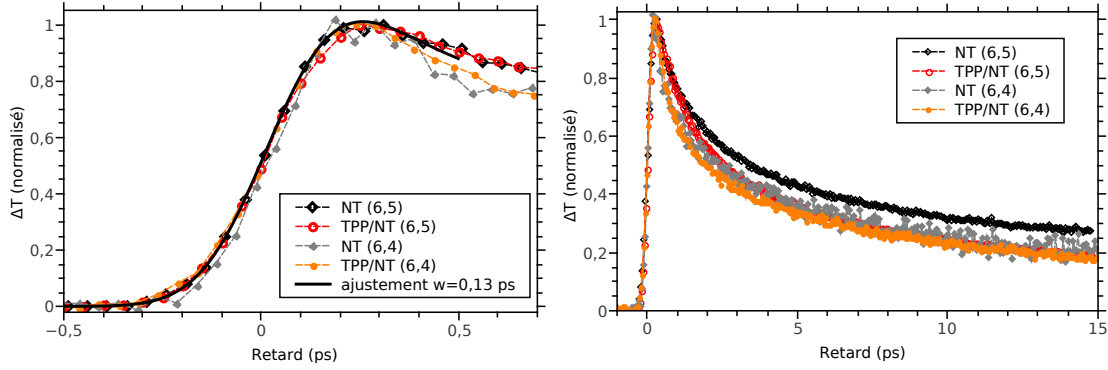


FIGURE 5.17 – (a) Dynamique de transmission transitoire normalisée pour NT et TPP/NT pompé sur les TPP liées et sondé sur les transitions S_{11} des chiralités (6,5) et (6,4). Comparaison avec un ajustement d'après la relation 3.14 et une réponse instrumentale de paramètre $w = 0,13$ ps (ligne noire continue). (b) Même données pour des retards pompe-sonde plus importants.

5.3.4 Étude des spectres d'absorption transitoire

Les spectres de transmission transitoire permettent de comparer la réponse des différentes espèces chirales. Pour une comparaison quantitative, la figure 5.18 représente des spectres transitoires du coefficient d'absorption $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ à différents retards τ . Pour des variations de transmission de l'ordre de quelques pour cent, la variation de coefficient d'absorption peut s'écrire $\Delta\alpha l' \simeq -\Delta T/T_0$ où l' est la distance sur laquelle la sonde interagit avec la pompe, distance évaluée à environ 0,5 mm (section 3.2.3). Les spectres pour les échantillons de TPP/NT et NT sont représentés à des retards pompe-sonde de 0,2 ps, 2,2 ps, 4,2 ps et 6,2 ps. Le retard de 0,2 ps correspond au maximum de transmission transitoire. Les solutions micellaires de TPP présentent des variations relatives de transmission $|\Delta T/T_0| < 0,0005$ pour des énergies de sonde de 1,159 à 1,425 eV, les signaux observés pour la solution TPP/NT sont donc uniquement dus aux contributions des nanotubes. L'allure de ces spectres transitoires est similaire à celle des solutions enrichies en espèce (6,5) étudiées chapitre 4. On observe effectivement

un photoblanchiment ($\Delta T > 0$) associé à la bande d'absorption de la transition S_{11} de chaque espèce chirale. Entre ces transitions, les échantillons présentent une photo-absorption ($\Delta T < 0$) de plus faible amplitude. Du fait de la présence de plusieurs espèces chirales dans les nanotubes CoMoCAT et de l'encombrement spectral qui en résulte, cette photo-absorption est moins apparente que dans les spectres transitoires de solutions enrichies en espèce (6,5). Ces SAT au voisinage des transitions S_{11} sont dominés par la contribution de réduction de force d'oscillateur de ces transitions, ce qui indique que les bandes associées sont transitoirement peuplées.

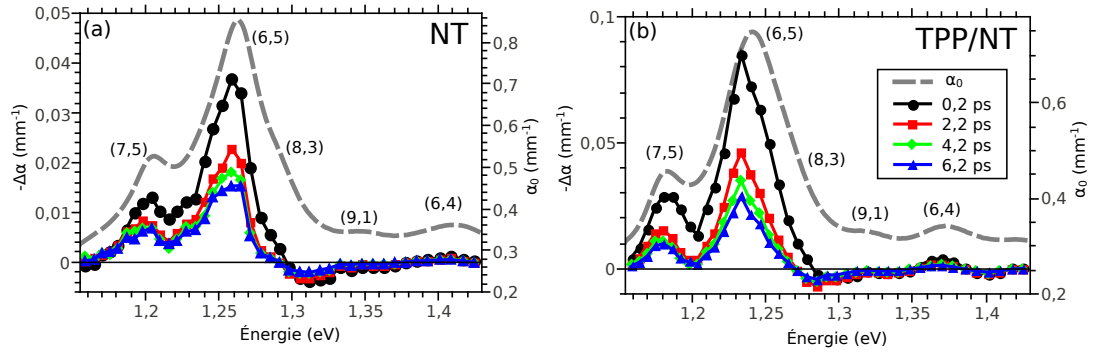


FIGURE 5.18 – Spectre transitoire du coefficient d'absorption $\Delta\alpha$ des (a) NT et (b) TPP/NT pompés à 2,78 eV pour des retards de 0,2 ps, 2,2 ps, 4,2 ps et 6,2 ps. Les deux figures présentent des échelles verticales différentes. Comparaison avec le spectre du coefficient d'absorption linéaire α_0 (ligne grise pointillée).

La figure 5.18 présente aussi pour comparaison le spectre du coefficient d'absorption $\alpha_0(E)$ relié à la transmission $T_0(E)$ et l'absorbance $A_0(E)$ par $T_0 = \exp(-\alpha_0 l)$ et $A_0 = -\log_{10}(T_0) = \alpha_0 l / \ln 10$, où $l = 1$ mm est l'épaisseur de l'échantillon. La présence d'un fond d'absorption complique la comparaison directe entre $\Delta\alpha$ et α_0 . Une partie de ce fond est d'origine intrinsèque aux nanotubes [121], une contribution notable est d'origine extrinsèque (catalyseur résiduel, diffusion, etc). Contrairement au cas de l'absorption dans le domaine du visible où les spectres de PLE permettent une estimation de la contribution extrinsèque (voir section 3.1.3), il n'est pas possible d'obtenir un spectre de PLE contenant la résonance S_{11} , la plus basse en énergie. La figure 5.19 présente une évaluation du coefficient d'absorption en soustrayant une partie de ce fond. Pour ces échantillons, un fond $\alpha_0^{\text{fond}} = 0,3 \text{ mm}^{-1}$ a été choisi. Le tableau 5.3 donne pour chaque échantillon la variation relative d'absorption $\Delta\alpha/\alpha_0$ pour des énergies de sonde correspondant au maximum de signal transitoire des espèces (6,5) et (7,5), l'absorption linéaire des autres espèces étant difficilement estimable.

Pour chaque échantillon, la variation relative d'absorption dépend peu de la chiralité. Cela signifie que la densité de population excitonique transitoire S_{11} est la même dans chaque famille de nanotube pour une excitation à 2,78 eV (hors résonance pour les nanotubes étudiés). Dans le cas des nanotubes non fonctionnalisés, cela est bien en accord avec le fait que ni la section efficace hors résonance des nanotubes, ni la relaxation interne vers S_{11} (voir figure 5.17) ne dépendent de la chiralité [121]. Pour les nanotubes

	NT		TPP/NT	
chiralité	(6,5)	(7,5)	(6,5)	(7,5)
$\hbar\omega_s$ (eV)	1,26	1,204	1,234	1,18
$-\Delta\alpha/\alpha_0$	0,07	0,06	0,2	0,19

TABLE 5.3 – Variation relative du coefficient d'absorption pour une pompe à 2,78 eV d'intensité 6.10^{13} photons.cm⁻² et une sonde résonante avec la transition S_{11} .

fonctionnalisés, $\Delta\alpha/\alpha_0$ ne dépend pas non plus de la chiralité, cela signifie que l'efficacité du transfert d'énergie est identique pour tous les nanotubes. La variation relative d'absorption est amplifiée d'un facteur 2,9 pour l'espèce (6,5) et 3,2 pour l'espèce (7,5), la différence entre ces deux espèces n'étant pas significative du fait de l'incertitude sur la détermination du fond d'absorption. Remarquons que la concentration en nanotubes n'est pas identique dans chaque solution : la figure 5.19 montre que l'absorption de la bande S_{11} de TPP/NT, et donc sa concentration en nanotubes, est inférieure d'environ 10% à celle de l'échantillon NT. C'est pourquoi le facteur d'amplification d'environ 3 pour $\Delta\alpha/\alpha_0$ est légèrement supérieur au facteur 2,3 observé sur $\Delta T/T_0$. Ces observations sont bien compatibles avec une efficacité moyenne de 100 %, valeur inatteignable si une espèce présentait une efficacité moindre. Ainsi, ces résultats confirment que la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes par les porphyrines permet d'exciter uniformément et efficacement toutes les espèces chirales avec la même énergie d'excitation. Cette possibilité d'ajustement des propriétés optiques des nanotubes rend ceux-ci plus attractifs en vue d'applications à des dispositifs optiques ou opto-électroniques.

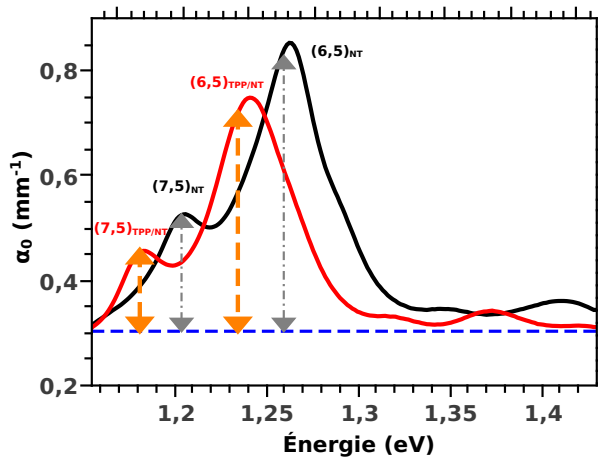


FIGURE 5.19 – Spectres du coefficient d'absorption linéaire α_0 des NT (noir) et TPP/NT (rouge). Une estimation de l'absorption intrinsèque des transitions S_{11} est effectuée en retranchant un fond d'absorption (pointillés bleus).

5.3.5 Dynamique des états intermédiaires

Les états intermédiaires des porphyrines (bandes Q) et des nanotubes (S_{22}) sont associés à des transitions dans le domaine du visible, de 1,7 à 2,7 eV. L'absorption transitoire de la sonde accordée dans cette gamme d'énergie autorise donc potentiellement à étudier la dynamique de ces états intermédiaires et à en déduire des informations sur le rôle de chaque état lors du transfert d'énergie. Des spectres de transmission transitoires dans cette gamme ont été mesurés pour une pompe en résonance sur les porphyrines libres (3,10 eV) ou liées (2,78 eV) pour les échantillons de porphyrines (TPP), de nanotubes (NT) et de composé hybride (TPP/NT). Ces spectres sont présentés figure 5.20 à deux retards différents, 0,2 ps, correspondant au retard auquel le signal transitoire est maximum, et 50 ps.

La figure 5.20a présente les spectres transitoires des nanotubes nus, pompés à 2,78 eV. De manière analogue aux spectres de solutions enrichies (voir figure 4.4), un photoblanchiment ($\Delta T > 0$) est observé au voisinage des résonances attribuées aux transitions S_{22} et leurs bandes latérales de phonon (PSB) pour les chiralités (8,3), (7,5), (6,4), (6,5) et (5,4). Entre chaque résonance, on observe de la photo-absorption ($\Delta T < 0$). Les spectres des échantillons de porphyrines libres pour une pompe à même énergie présentent aussi plusieurs pics de photoblanchiment, voir figure 5.20c. La comparaison avec le spectre d'absorption permet de les attribuer au photoblanchiment des bandes Q superposé à un fond non structuré de photoabsorption. Pour les deux matériaux nus, NT et TPP, l'allure globale du spectre est conservée au cours de la relaxation. Remarquons encore que la dynamique de relaxation des porphyrines libres est de temps caractéristique supérieur à 50 ps, compatible avec les résultats des sections précédentes. La figure 5.20b présente les spectres des composés hybrides TPP/NT pompés aussi à 2,78 eV en résonance principalement avec les TPP liées aux nanotubes. L'allure des spectres est très similaire à celle des nanotubes non fonctionnalisés. On observe là aussi un photoblanchiment associé à chaque transition S_{22} des nanotubes fonctionnalisés (donc légèrement décalées vers les basses énergies par rapport aux nanotubes nus). On n'observe aucune trace notable d'un signal attribuable aux bandes Q des porphyrines, même aux temps longs. L'amplitude du signal est deux fois plus importante que celles des nanotubes non fonctionnalisés, comme dans le cas du signal transitoire de S_{11} .

La conclusion principale est qu'après excitation du composé hybride sur la bande de Soret, on n'observe dans cette gamme d'énergie que la signature spectrale des nanotubes, même dans la première picoseconde. Ce résultat confirme la relaxation rapide des TPP vers l'équilibre du fait du transfert d'énergie vers les nanotubes (mis en évidence par l'augmentation de leur signal transitoire).

Une comparaison avec les spectres transitoires pour une pompe à 3,1 eV (résonnante avec la bande de Soret des TPP libres) met en valeur ce résultat. Pour cette énergie de pompe, les spectres transitoires des composés individuels NT et TPP sont qualitativement comparables au cas d'une pompe à 2,78 eV, bien que l'amplitude relative des pics de photo-blanchiment soit différente. En revanche, le spectre du composé hybride est plus complexe. Pour un retard nul, les structures de photoblanchiment vers 1,9 et 2,1 eV peuvent être principalement attribuées aux transitions S_{22} des nanotubes. Par contre celle vers 2,4 eV, qui persiste notablement à un retard de 50 ps, est plutôt attribuable à la bande $Q_y(1,0)$ des porphyrines. Pour un retard de 50 ps, le spectre ne

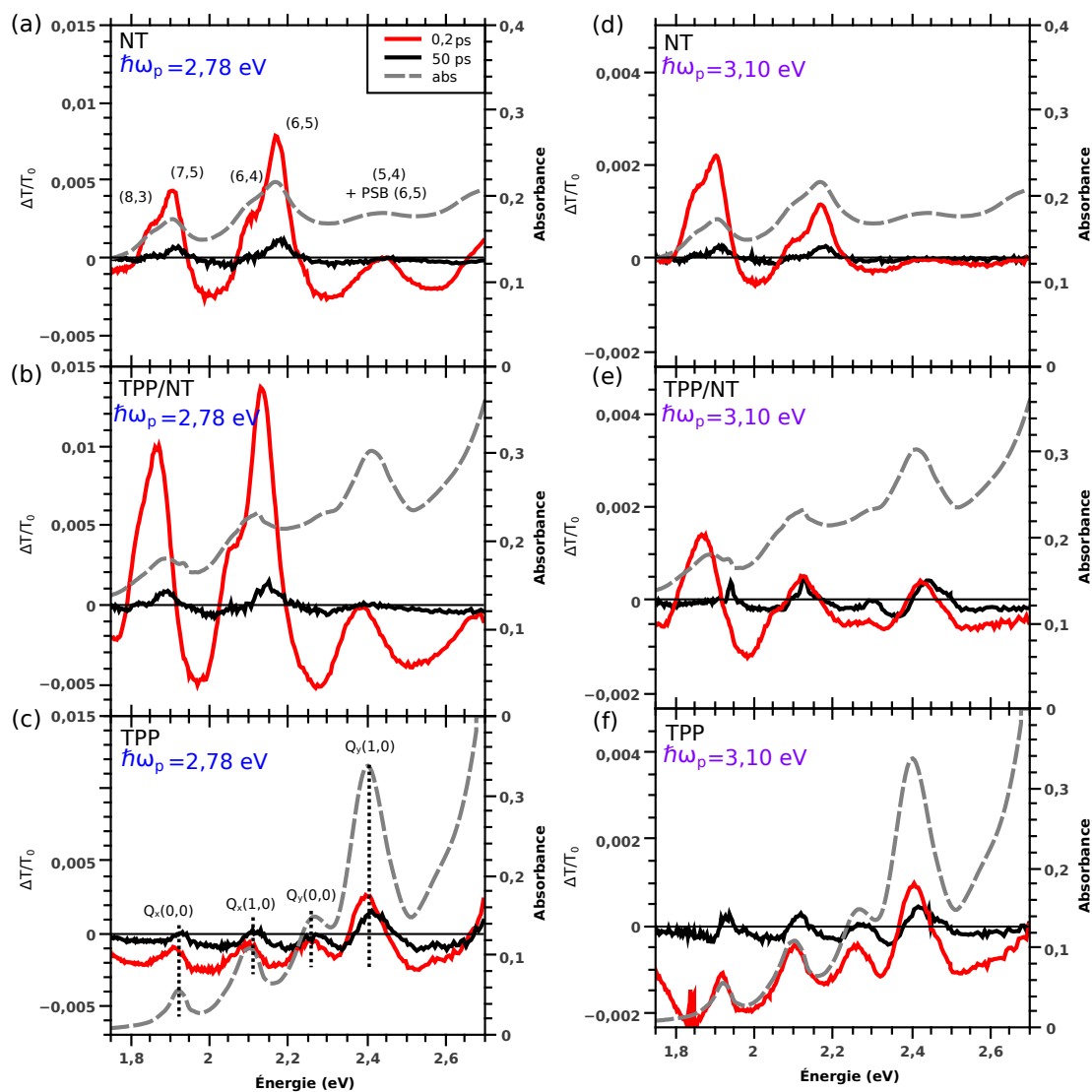


FIGURE 5.20 – Spectres de transmission transitoire des échantillons NT, TPP/NT et TPP, pour une pompe à 2,78 eV (a,b,c) et 3,10 eV (d,e,f) pour des retards de 0 ps (rouge) et 50 ps (noir). Le spectre d'absorption est représenté en pointillés gris.

présente plus que quatre maxima de photoblanchiment dont l'énergie correspond aux bandes $Q_x(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_y(0,0)$ et $Q_y(1,0)$ des TPP libres. Comme la relaxation des nanotubes est plus rapide que celle des porphyrines libres, le spectre transitoire devient au cours du temps dominé par les contributions des TPP.

En résumé, en excitant hors des résonances du composé hybride et pour une sonde dans le visible, on observe la superposition des réponses intrinsèques des NT et des TPP libres résiduelles, au contraire d'une pompe résonnante avec les TPP liées qui conduit à une relaxation typique des nanotubes. En revanche l'existence du signal transitoire attribué aux transitions S_{22} n'est pas une preuve de leur peuplement lors d'une étape du transfert. Nous avons en effet montré au chapitre 4 qu'au voisinage de la transition S_{22} , aussi bien le photoblanchiment que la photo-absorption s'expliquaient par une déformation sans peuplement des bandes associées à S_{22} par la présence d'excitons S_{11} dans le nanotube.

5.4 Mécanisme de transfert

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer un transfert d'énergie entre deux molécules. Les informations acquises par différentes techniques de spectroscopie vont nous permettre d'éclairer le mécanisme à l'œuvre dans les composés nanotubes/porphyrines.

Il est possible d'exclure un transfert radiatif à longue portée où un photon est émis par le donneur avant d'être absorbé par l'émetteur. En effet, un simple mélange d'une solution micellaire de TPP et d'une solution micellaire de NT ne donne lieu à aucun transfert en l'absence de l'étape de gonflement de la micelle. De plus, on n'observerait justement pas pour un tel mécanisme une extinction de la PL du donneur. Il faut donc considérer des mécanismes à courte portée sans propagation de photons entre les molécules.

5.4.1 Mécanisme de type Förster

Förster proposa dans les années 40 une théorie des transferts d'énergie non radiatifs [222], couramment appelée FRET (pour *Fluorescence Resonance Energy Transfer*), même si RET est parfois préféré [219, 223] car le processus ne fait pas intervenir de fluorescence. Dans le cadre de cette théorie, l'efficacité de transfert est explicitement relié à la distance entre donneur et accepteur. Cette dépendance est particulièrement bien adaptée à la mesure de distance entre sites de macromolécules et l'étude de leurs conformations. Les applications du RET sont nombreuses dans les domaines de l'imagerie, des diagnostics médicaux ou de l'analyse de l'ADN. Le blanchiment de la luminescence d'un nanotube par RET vers une autre molécule permet d'envisager la détection de molécules uniques [224]. Ce mécanisme a aussi été proposé pour expliquer le transfert entre des nanotubes et des colorants ou boîtes quantiques [225, 226] et entre nanotubes à l'intérieur de fagots [113, 227].

Le RET résulte d'une interaction coulombienne dipôle-dipôle entre le donneur dans un état excité et l'accepteur dans son état fondamental. Il nécessite un recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Dans ce cas, si la distance entre molécules est inférieure à l'inverse du nombre d'onde $k^{-1} = \lambda/2\pi$

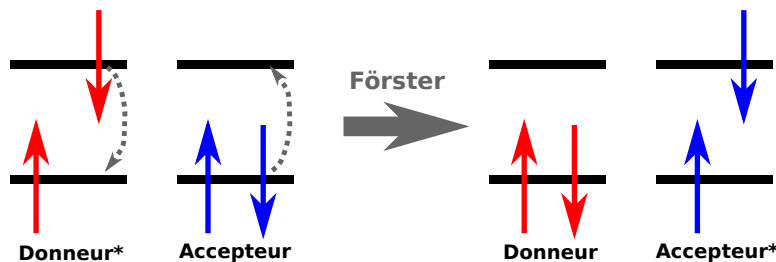


FIGURE 5.21 – Représentation schématique d'un mécanisme de type Förster. Initialement, le donneur est dans un état excité, l'accepteur est dans son état fondamental. Lors du transfert d'énergie, simultanément l'accepteur retourne à l'équilibre et l'accepteur passe dans un état excité.

des transitions mises en jeu, les molécules peuvent entrer en résonance via le champ proche associé au dipôle du donneur. Ainsi, un transfert a lieu sans émission de photon. La figure 5.21 schématise le mécanisme de transfert au cours duquel le donneur retourne à l'état fondamental et l'accepteur se retrouve dans un état excité. Le taux de transfert en fonction de la distance r entre molécules $k_{\text{Förster}}(r)$ et l'efficacité $\eta_{\text{Förster}}(r)$ s'écrivent :

$$k_{\text{Förster}}(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad \eta_{\text{Förster}}(r) = \frac{k_{\text{Förster}}(r)}{k_{\text{Förster}}(r) + k_D} = \frac{1}{1 + (r/r_0)^6} \quad (5.7)$$

où $\tau_D = k_D^{-1}$ est le temps de vie intrinsèque du donneur libre (contenant la relaxation radiative et non-radiative) et r_0 dépend du recouvrement spectral entre le donneur et l'accepteur, du rendement quantique du donneur, de l'indice du milieu et de l'orientation relative des molécules. Dans l'intégrale de recouvrement spectral, la contribution du spectre d'absorption de l'accepteur n'est pas normalisée : plus la valeur de l'absorbance est élevée, plus la contribution à cette intégrale est importante (contrairement au cas où l'approximation dipolaire n'est plus valable, voir plus loin). La dépendance de l'efficacité avec la distance rend en général le transfert négligeable pour des distances supérieures à 10 nm.

Il est avéré que les porphyrines présentent une relaxation rapide ($\simeq 100$ fs) vers les niveaux Q_x [204] après excitation de la bande de Soret, à une échelle de temps similaire à celle du transfert. Si le transfert était possible uniquement depuis la bande de Soret, ces deux voies de relaxation seraient alors empruntées de manière équilibrée, menant à un transfert d'efficacité modérée. Or, nous avons établi que cette efficacité était proche de 100%. Une partie du transfert d'énergie provient donc nécessairement des niveaux Q_x dont le long temps de vie intrinsèque permet un transfert efficace. Le spectre de PL des TPP est d'ailleurs dominé par l'émission des niveaux Q_x ce qui leur permet une participation efficace à un transfert de type Förster.

Dans les composés hybrides nanotubes-porphyrines, la distance estimée à 0,3-0,4 nm (voir calculs de [213, 229]) est bien inférieure à la taille typique des nanotubes, ces derniers ne peuvent donc pas être assimilés à des dipôles ponctuels. Swathi *et al.* ont généralisé la théorie de Förster au cas du transfert entre un chromophore considéré comme un dipôle, et un nanotube de carbone [228]. Une des conséquences de l'extension de la théorie au delà de l'approximation dipolaire est que même les transitions

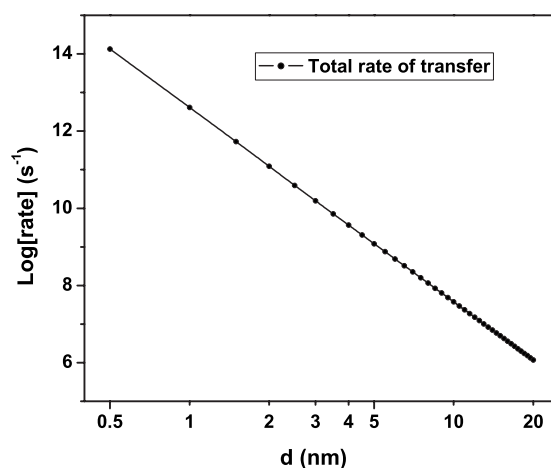


FIGURE 5.22 – Pour un composé pyrène-nanotube de chiralité (6,4), taux de transfert en fonction de la distance donneur-accepteur d'après une modélisation du transfert de type Förster généralisée [228]. Pour des distances inférieures à 0,5 nm, la durée de transfert est inférieure à 10^{14} s.

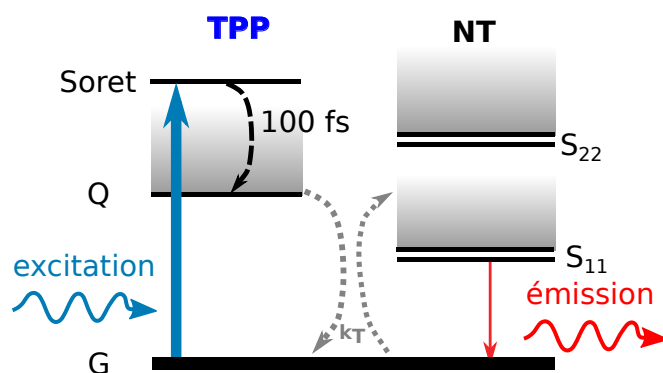


FIGURE 5.23 – Schéma illustrant le transfert d'énergie dans les composés TPP/NT à partir de la théorie de Förster. Les états des nanotubes correspondant à des particules libres participent notablement au transfert d'après Swathi *et al.* [228].

optiquement peu actives de l'accepteur (par exemple les transitions S_{12} ou les transitions non résonantes) peuvent participer notablement au transfert. Pour un nanotube semi-conducteur de chiralité (6,4) fonctionnalisé par des pyrènes, ces calculs ont pris en compte un transfert vers les transitions excitoniques des nanotubes ainsi que celles correspondant à des paires électron-trou non liées. Les résultats montrent que le transfert est dominé par les contributions des paires électron-trou non liés. Ainsi une résonance directe entre les bandes Q et les bandes excitoniques S_{ii} des nanotubes n'est pas nécessaire. La figure 5.22 présente l'évolution du taux de transfert en fonction de la distance donneur-accepteur pour un composé nanotube-pyrène. Pour une distance inférieure à 0,5 nm, la taux de transfert est plus rapide que 10^{14} s^{-1} . L'ordre de grandeur est cohérent avec notre mesure du taux de transfert dans le cas de composé TPP/NT de 10^{13} s^{-1} pour une distance donneur-accepteur inférieure à 0,4 nm [213,229]. La figure 5.23 schématise un transfert de type Förster entre les porphyrines et les nanotubes.

La théorie de Förster néglige l'interaction d'échange entre électrons du donneur et de l'accepteur due à un recouvrement de leurs fonctions d'onde. Elle échoue donc à décrire précisément les transfert d'énergie quand la distance donneur-accepteur devient de l'ordre de l'extension typique de ces fonctions d'ondes, en général de l'ordre du nanomètre. Or, dans le cas des composés TPP/NT, le décalage notable des résonances des nanotubes indiquent que les TPP modifient suffisamment la constante diélectrique à l'échelle de la fonction d'onde excitonique. Il existe donc un recouvrement orbitalaire entre les nanotubes et les TPP.

Une autre limitation de la théorie de Förster est de ne prendre en compte que des interactions dont le bilan de charges échangées est équilibré, ce qui exclut la description des transferts de charges. Ce processus est pourtant à considérer. Une étude de Stranks *et al.* portant sur des composés similaires a mis en évidence la possibilité de passer d'un transfert de charge à un transfert d'énergie selon la chiralité du nanotube [230]. Un transfert de charge a aussi été observé dans d'autres composés similaires [231–233].

5.4.2 Mécanisme de type Dexter

La théorie de Dexter est une extension de celle de Förster où l'interaction d'échange entre le donneur et le receveur ainsi que les multipôles d'ordres plus élevés sont pris en compte [234]. Le taux de transfert en fonction de la distance r entre molécules $k_{\text{Dexter}}(r)$ et l'efficacité $\eta_{\text{Dexter}}(r)$ s'écrivent :

$$k_{\text{Dexter}}(r) = K \exp(-2r/L) \quad \eta_{\text{Dexter}}(r) = \frac{1}{1 + \frac{\exp(2r/L)}{\tau_D K}} \quad (5.8)$$

où L est la somme des rayons de Van der Waals du donneur et de l'accepteur et K est notamment proportionnel à l'intégrale de recouvrement spectral où les contributions du donneur et de l'accepteur sont normalisées. Ainsi, contrairement à un transfert de type Förster à l'approximation dipolaire, l'existence chez l'accepteur de niveaux résonnant avec le donneur suffit, leur force d'oscillateur n'est pas prise en compte. La variation exponentielle du taux de transfert provient d'hypothèses sur l'extension spatiale des fonctions d'onde du donneur et du receveur et limite le transfert à des distances inférieures au nanomètre. La figure 5.24 schématise ce mécanisme ou deux

électrons d'énergies différentes sont échangés entre les donneurs et l'accepteur. Une autre manière d'interpréter le transfert est aussi d'évoquer le transfert d'un électron et d'un trou depuis le donneur vers l'accepteur.

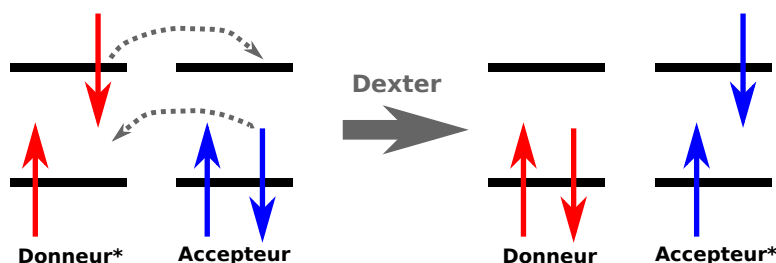


FIGURE 5.24 – Représentation schématique d'un mécanisme de type Dexter. Initialement, le donneur est dans un état excité, l'accepteur est à l'équilibre. Lors du transfert d'énergie, deux électrons sont simultanément échangés.

Casey *et al.* propose d'expliquer le transfert entre nanotubes et porphyrines à partir de la théorie de Dexter en ordonnant les bas de bandes des nanotubes et des porphyrines selon leur potentiel d'oxydoréduction [235]. Chaque potentiel est associé à un couple [niveau vide]/[niveau peuplé]. Plus le potentiel redox est élevé, plus l'oxydant du couple est fort, et donc plus le niveau a tendance à se peupler facilement. Notons que cette description suppose les électrons indépendants. Elle n'est donc pas directement applicable au cas des nanotubes de carbone où l'importance des interactions coulombiennes rend nécessaire la prise en compte d'effets à N corps, notamment les effets excitoniques. Il est alors délicat d'estimer l'influence de la valeur de l'énergie de liaison excitonique sur les mesures de potentiels redox des bandes de valence et conduction.

Les potentiels redox de différentes sousbandes des nanotubes ont été reportés pour différentes espèces chirales et pour des environnements différents [236–239]. Les valeurs sont cohérentes dans un intervalle de 0,2 V expliqué par des énergies de solvation différentes selon l'environnement des nanotubes. Pour une de ces études [239], le gap électronique (différence entre potentiels redox des premières bandes de conduction et de valence) déduit des mesures de potentiel redox est supérieur à 1,3 eV pour les nanotubes de diamètre inférieur au nanomètre. Ce résultat est compatible avec des transitions excitonique S_{11} d'énergie plus basse (environ 1,2 eV pour les (7,5)) du fait de l'énergie de liaison de l'exciton. En revanche, d'autres mesures de potentiel d'oxydoréduction donnent un gap électronique inférieur au gap optique d'environ 0,2 eV pour l'ensemble des espèces chirales observées [236, 240, 241]. Ce résultat est difficilement compatible avec une énergie de liaison excitonique pouvant atteindre 0,3 eV. Une meilleure compréhension des processus à l'œuvre dans les études électro-optiques des nanotubes est alors souhaitable.

La figure 5.25 représente un schéma de transfert de type Dexter pour les composés nanotubes-porphyrines. Les potentiels d'oxydo-réduction ont pour référence l'électrode normale à hydrogène. L'arrangement relatif des niveaux par cette méthode est cohérent avec des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité qui prédisent que l'orbitale occupée la plus haute et l'orbitale vide la plus basse dans des composés TPP/NT étaient principalement portées par le nanotube [242]. Comme il a été évoqué dans la section

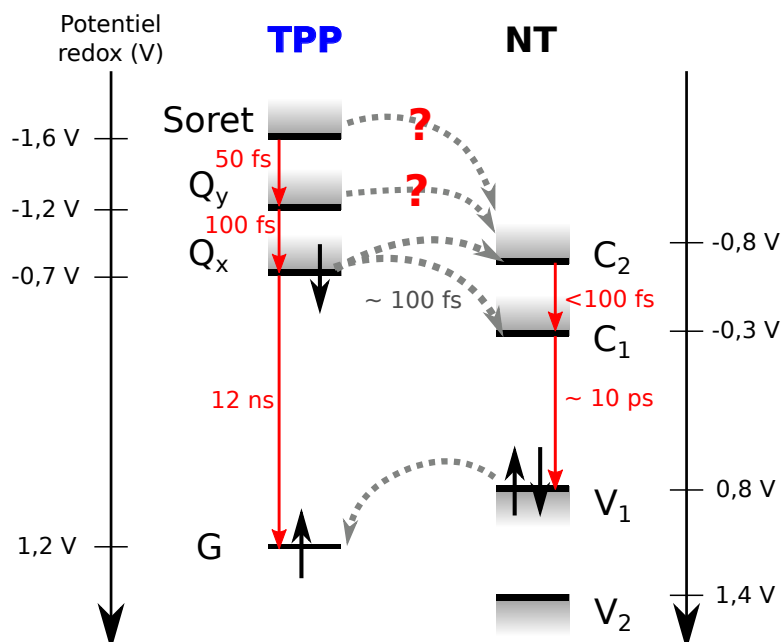


FIGURE 5.25 – Schéma illustrant le transfert d'énergie dans les composés TPP/NT à partir de la théorie de Dexter. Les niveaux électroniques sont arrangés d'après leurs potentiels d'oxydoréduction par rapport à l'électrode normale à hydrogène issus des références [236–239].

précédente, la comparaison des temps de vie et du temps de transfert suggère que le transfert a en partie lieu depuis la bande Q_x . Mais l'incertitude quant au potentiel redox de la deuxième bande de conduction des nanotubes C_2 empêche de connaître précisément son positionnement par rapport au niveau Q_x des TPP. Dans ce cadre, le processus le plus probable est le transfert simultané d'un électron de Q_x vers la bande de conduction C_1 des nanotubes et d'un électron de la bande de valence V_1 vers le niveau fondamental des TPP. Le bilan de cet échange est que la TPP retourne à l'état fondamental tandis que le nanotube est dans un état excité (un électron dans C_1 , un trou dans V_1) pouvant notamment conduire à la luminescence de la transition S_{11} .

Le mécanisme de Dexter a l'avantage de mieux prendre en compte les interactions entre le donneur d'une part et l'accepteur d'autre part. Mais ce type de description néglige la forte interaction entre électrons et trous dans les nanotubes qui conduit à la formation d'excitons. Par ailleurs, des travaux récents suggèrent que le taux de transfert de ce processus dans des complexes entre un composé carboné et un chromophore est faible devant le taux de transfert d'un processus de type Förster [243, 244] qui est donc le mécanisme dominant. Ainsi, même si les théories de Förster et Dexter apportent un éclairage sur le mécanisme de transfert dans les composés hybrides nanotubes/porphyrines, elles proposent chacune une description incomplète du processus. Une généralisation prenant en compte les apports de ces deux cadres théoriques permettrait une compréhension plus globale du transfert d'énergie.

Conclusion

Nous avons montré que les composés hybrides nanotubes/porphyrines étaient le siège d'un transfert d'énergie très rapide devant la relaxation de chaque entité sans altérer les propriétés intrinsèques des nanotubes [35]. Après excitation de la porphyrine, celle-ci retourne à l'équilibre en moins de 100 fs tandis que dans le même temps une population transitoire supplémentaire s'établit dans le nanotube. La relaxation du nanotube suit alors une dynamique intrinsèque, sans influence des porphyrines environnantes. L'étude des états intermédiaires a permis de confirmer la rapidité et l'efficacité du transfert vers le nanotube. Connaissant les dynamique de relaxation intrinsèques des nanotubes et des porphyrines, une description du mécanisme de transfert montre le niveau Q_x intervient nécessairement et qu'il est vraisemblable que les transitions S_{22} des nanotubes n'interviennent pas directement.

Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons étudié les propriétés optiques non-linéaires de solutions micellaires de nanotubes de carbone nus ou fonctionnalisés par spectroscopie pompe-sonde. Les informations spectrales et temporelles apportées par cette technique mettent en lumière les processus à l'œuvre lors de la relaxation des excitons dans ces nanostructures. La précision de l'analyse des propriétés spectrales intrinsèques des nanotubes est permise par l'encombrement spectral réduit des solutions enrichies en nanotubes (6,5). La fonctionnalisation des nanotubes par des porphyrines ouvre une nouvelle voie indirecte d'excitation des nanotubes.

La prise en compte de l'ensemble des informations spectrales par la méthode des moments permet de résoudre les déformations élémentaires des raies d'absorption : réduction de force d'oscillateur, décalage et élargissement. L'étude de la relaxation de la réduction de force d'oscillateur permet de confirmer de manière non ambiguë que la relaxation des excitons depuis un niveau excité vers l'état S_{11} s'effectue en moins de 100 fs. La relaxation des excitons S_{11} est gouvernée par l'annihilation exciton-exciton limitée par la diffusion dans un système 1D. Sous forte excitation, la limitation de la densité d'excitons S_{11} dans les nanotubes s'interprète aussi par le même processus. La densité maximale d'excitons S_{11} photo-crées diminue quand l'énergie de photon pompe augmente, suggérant une diminution de l'efficacité de la relaxation depuis les niveaux excités vers S_{11} sous forte excitation. Cette observation est en accord avec la mise en évidence par des expériences de photocourant de la dissociation d'excitons lors d'excitation à haute énergie [245–247].

Même si la rapidité de la relaxation des excitons S_{22} vers S_{11} est bien établie expérimentalement [21, 152, 153], la description théorique est pour l'instant incomplète. Une relaxation si rapide est certes compatible avec une relaxation assistée par phonons [67, 154]. Mais l'importance des collisions entre excitons de bas de bande dans la relaxation des excitons S_{11} et dans la limitation des signaux de photoluminescence et d'absorption transitoire sous forte excitation suggère que les collisions entre excitons dans des états d'énergie supérieure sont aussi à considérer. Dans les nanotubes de carbone, l'annihilation exciton-exciton n'a pour l'instant été étudiée qu'entre excitons de bas de bande. Pourtant, l'équipe d'Ermin Malic, spécialisée dans les calculs de propriétés optiques de nanostructures carbonées et avec qui une collaboration est en cours, a montré que les collisions sont notablement impliquées dans la relaxation des porteurs dans le graphène loin du niveau de Fermi (par l'intermédiaire de deux processus analogues : effet Auger et multiplication de porteurs) [155]. L'adaptation de cette description théorique des collisions entre porteurs chauds dans les nanotubes doit encore être précisée.

L'analyse spectrale de l'absorption transitoire des nanotubes a permis pour la première fois l'étude des interactions entre excitons dans une même sousbande et des

interactions croisées entre excitons de sousbandes différentes. L'ensemble du spectre énergétique est décalé vers le bleu de manière quasiment homogène par le peuplement de la seule bande S_{11} . De même, chaque transition présente un élargissement similaire du fait des collisions intra ou intersousbandes. De manière remarquable, ces déformations de raie sont linéaires en densité d'excitons sur une large gamme de 5 à 100 excitons par micron. La large gamme spectrale de l'étude met ainsi en évidence que les interactions intra et intersousbandes sont de même amplitude. La différence d'énergie entre les niveaux considérés n'a pas d'influence sur l'amplitude des interactions. Ces observations expérimentales sont compatibles avec un calcul des non-linéarités au premier ordre en densité. Expérimentalement, les transitions sont décalées vers les hautes énergies, en accord qualitatif avec le calcul négligeant l'écrantage, indiquant que l'interaction d'échange entre fermions constituant les excitons est le mécanisme dominant dans les nanotubes, au contraire des nanostructures de dimensionnalité supérieure. D'un point de vue quantitatif, les estimations théoriques du coefficient Auger et du décalage des transitions par un calcul négligeant l'écrantage donnent des valeurs surestimées par rapport aux estimations expérimentales. Le signe et l'amplitude de la différence entre estimation expérimentale et théorique est compatible avec des effets d'écrantage des interactions coulombiennes par les paires électron-trou conduisant notamment à une réduction notable de l'énergie de liaison.

De manière générale, la description incomplète des propriétés optiques linéaires des échantillons de nanotubes empêche de mieux cerner les propriétés optiques non-linéaires. Le faible encombrement spectral des solutions de nanotubes enrichies en une espèce donnée nous a permis de distinguer pour la première fois les déformations élémentaires de l'ensemble des raies excitoniques. Mais une amélioration des procédés physico-chimiques d'élaboration des échantillons reste un levier important de développement de l'étude des propriétés optiques car les spectres d'absorption comprennent encore des contributions notables gênant l'interprétation des spectres : espèces de nanotubes minoritaires, résidus de synthèses, etc. Une manière de contourner la complexité des échantillons macroscopiques est l'étude des propriétés de nanotubes uniques. De nombreuses études se sont intéressées aux propriétés d'émission de lumière de nanotube unique pour examiner les propriétés de relaxation des excitons. Mais la photoluminescence ne permet de sonder que les niveaux électroniques de plus basse énergie, très sensibles aux défauts. Les propriétés d'absorption apportent potentiellement une information plus intrinsèque, mais la mesure de l'absorption de molécule unique s'avère plus délicate que l'étude de sa photoluminescence. En effet, la diminution relative d'intensité lumineuse d'un faisceau due à l'absorption d'un nano-objet est très faible, ce qui rend sa mesure plus complexe que détecter une faible quantité de photons émis par rapport à un fond noir. Bien que des études récentes aient mesuré la section efficace d'absorption de nanotubes uniques [122, 123], la mesure des propriétés optiques non-linéaires de nanotubes uniques reste pour l'instant un défi expérimental. Plusieurs équipes ont déjà étudié les propriétés optiques non-linéaires de nanotubes uniques par mélange à quatre ondes [248, 249] ou spectroscopie pompe-sonde [250, 251]. Mais la précision des spectres transitoires de nanotubes uniques est pour l'instant trop faible pour permettre une analyse spectrale approfondie.

La température est potentiellement un paramètre d'intérêt pour faciliter l'étude

spectrale. La largeur de la raie S_{11} est en effet diminuée à température cryogénique malgré un élargissement inhomogène significatif. La réduction du recouvrement entre les différentes bandes d'absorption faciliterait l'identification des déformations des raies ainsi que des signatures des complexes excitoniques. Pour finir, la température est aussi un paramètre clé de la dynamique de relaxation des excitons par EEA limitée par diffusion. Plus précisément, une température plus faible ralentirait *a priori* la diffusion des excitons, et augmenterait la possibilité de piégeage des excitons. Expérimentalement, un dépôt de nanotubes en phase solide permettrait une étude à température cryogénique, impossible sur des échantillons en phase liquide.

Le dopage des nanotubes est une voie alternative pour étudier les effets à N corps dans les nanotubes. Les solutions micellaires de nanotubes peuvent subir un dopage chimique, par exemple un dopage par des trous par réaction avec un oxydant [252, 253]. Un dopage électrostatique par effet de grille permettrait une variation *in situ* de la densité de porteurs dans un échantillon solide. De plus, les calculs des effets à N corps sont plus simples dans le cas d'une population de charges libres que d'excitons, facilitant la comparaison entre expérience et théorie. Par ailleurs, l'écrantage par les charges libres est *a priori* différent de celui par les excitons. Pour finir, la présence de charges dans un nanotube ouvrirait une voie de photo-crédation de trions depuis l'état fondamental sans avoir besoin de charges photo-crédées, ce qui permettrait une étude des propriétés optiques non-linéaires de la transition vers le trion.

Du fait de la dispersion spectrale des résonances optiques d'un ensemble de nanotubes, une excitation à énergie fixée ne permet pas d'établir la même densité excitonique dans l'ensemble des nanotubes. Un des buts recherchés lors de la fonctionnalisation de nanotubes par des chromophores est de remédier à cette inhomogénéité d'excitation. Nous avons étudié dans cette thèse les propriétés optiques non-linéaires de complexes nanotube-porphyrine [35]. Ce nano-objet hybride présente un transfert d'énergie depuis les porphyrines vers les nanotubes très rapide devant la relaxation intrinsèque de chaque entité. En conséquence, l'efficacité de ce transfert est proche de 100%, ouvrant ainsi une voie d'excitation indirecte monochromatique de l'ensemble des espèces de nanotubes par l'intermédiaire des porphyrines. Après ce transfert, les excitons suivent alors une relaxation intrinsèque aux nanotubes de carbone, indiquant que la fonctionnalisation ne modifie pas sensiblement leurs propriétés dynamiques. La préservation de l'allure des spectres optiques non-linéaires par la fonctionnalisation indique de manière plus générale que les porphyrines n'altèrent pas les interactions entre excitons dans les nanotubes de carbone. Ce transfert s'explique par un mécanisme de transfert de type Förster généralisé au delà de l'approximation dipolaire depuis les porphyrines vers le continuum d'états des nanotubes.

L'équipe d'Ermin Malic s'est investie dans l'étude théorique de ce transfert d'énergie entre des colorants et du graphène [243]. La description théorique du transfert reste néanmoins incomplète dans le cas des nanotubes. Les effets excitoniques, essentiels à la compréhension des propriétés optiques des nanotubes, ne sont pas pris en compte à l'heure actuelle dans les calculs de transfert d'énergie entre nanotubes et chromophores. Cette difficulté s'inscrit dans la problématique générale de la complexité de la modélisation des interactions dans les nanotubes de carbone du fait des corrélations importantes entre charges.

L'ingénierie de nouveaux composés hybrides organique/inorganique s'appuie notamment sur les propriétés optiques ou électroniques spécifiques de composés inorganiques ainsi que sur la grande diversité des molécules organiques et la richesse de leur réactivité. De nombreuses équipes s'intéressent à l'ajustement des propriétés des composés hybrides par réaction chimique sur les colorants. Par exemple, la séparation au sein d'une même molécule des fonctions de liaison avec le nanotube, d'absorption de lumière et de solubilisation dans un solvant permet l'optimisation de chacune de ces propriétés [254]. La polymérisation des chromophores enveloppant le nanotubes permet de renforcer la stabilité du complexe en formant une coque autour du nanotube [207]. De plus, le contrôle du nombre de motifs du polymère permet un ajustement de l'énergie des niveaux électroniques du donneur de manière à obtenir au choix un transfert d'énergie ou transfert de charge [194]. En outre, l'utilisation du transfert d'énergie donne un nouvel accès à des propriétés intrinsèques aux nanotubes. Par exemple, l'utilisation des porphyrines comme unité d'absorption de référence nous a permis d'évaluer la section efficace d'absorption des nanotubes et d'observer pour la première fois sa dépendance en espèce chirale [124]. L'effet d'antenne dû à la géométrie 1D des nanotubes a été observé à travers l'absorption des porphyrines [255].

La démonstration de l'efficacité du transfert dans des structures hybrides simples telles que les composés nanotube-porphyrine permet d'envisager de nombreux développements dans des domaines d'application variés tels que le photovoltaïque, le marquage biologique ou l'optoélectronique. La mobilité électronique élevée et le faible seuil de percolation des nanotubes permet d'envisager leur utilisation dans des cellules photovoltaïques hybrides [34]. La luminescence des nanotubes dans le proche infrarouge, située dans la zone de relative transparence des tissus biologiques, les rend attractifs dans le domaine du marquage biologique. Le suivi de la luminescence de nanotubes fonctionnalisés par des anticorps spécifiques autorise la détection de faibles traces d'une molécule biologique ciblée [256]. Dans le domaine de l'optoélectronique, la mise en œuvre d'un transfert de charges dans des transistors à nanotubes fonctionnalisés permet de contrôler optiquement ses caractéristiques électriques [257].



Éléments de calcul des effets à N corps

Cette annexe détaille certains calculs concernant les effets à N corps dans les nanotubes de carbone présentés section 2. Pour les détails concernant ces effets dans les structures 2D, des astuces de calculs sont donnés dans l'annexe B de la référence [100].

A.1 Effets intrasousbandes

Dans le cadre d'une interaction de contact [7, 69], considérons la fonction d'onde suivante :

$$\phi_k = 2\sqrt{\frac{r_B}{L}} \frac{1}{1+q^2} \quad \text{avec} \quad q = r_B k \quad (\text{A.1})$$

En utilisant le passage de somme à intégrale $\sum \rightarrow \int dk/(2\pi/L)$, on obtient les intégrales suivantes utiles dans la suite des calculs :

$$\sum \phi_k = \frac{\sqrt{L}}{\pi\sqrt{r_B}} \int \frac{dq}{1+q^2} = \sqrt{\frac{L}{r_B}} \quad (\text{A.2})$$

$$\sum \phi_k^2 = \frac{2}{\pi} \int \frac{dq}{(1+q^2)^2} = 1 \quad (\text{A.3})$$

$$\sum \phi_k^3 = \frac{4\sqrt{r_B}}{\pi\sqrt{L}} \int \frac{dq}{(1+q^2)^3} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{r_B}{L}} \quad (\text{A.4})$$

$$\sum_{k,k'} (\phi_k^3 \phi_{k'} - \phi_k^2 \phi_{k'}^2) = \left(\sum_k \phi_k^3 \right) \cdot \left(\sum_k \phi_k \right) - \left(\sum_k \phi_k^2 \right)^2 = \frac{3}{2} - 1 = \frac{1}{2} \quad (\text{A.5})$$

A.1.1 Décalage

La formule 2.18 pour $V_{k,k'}$ constant fait intervenir la somme A.5. Ainsi :

$$\Delta E^{1D} = \frac{U}{2} n = E_b^{1D} \cdot r_B^{1D} \cdot n. \quad (\text{A.6})$$

A.1.2 Renormalisation la réduction de force d'oscillateur

La contribution EWR à la réduction de force d'oscillateur proposée par la référence [23] et par ailleurs utilisée dans les références [22, 102] s'écrit :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Big|_{EWR} = \frac{1}{\sum \phi_k} \sum_{k'} \frac{\langle 1S | H - H_0 | k' \rangle}{-(E_b + \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu})} + c.c. \quad (\text{A.7})$$

où $c.c.$ désigne le complexe conjugué et l'élément de matrice est défini par la relation suivante :

$$\langle 1S | H - H_0 | k' \rangle = \sum_k \phi_k^* \langle k | H - H_0 | k' \rangle, \quad (\text{A.8})$$

$$\text{où } \langle k | H - H_0 | k' \rangle = -\delta_{k,k'} \sum_{k''} V_{kk''} N |\phi_{k''}|^2 + V_{kk'} N |\phi_k|^2. \quad (\text{A.9})$$

Développer l'élément de matrice conduit à :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Big|_{EWR} = -\frac{N}{E_b \sum \phi_k} \sum_{k,k'} \frac{V_{k,k'} (\phi_k^3 - \phi_k^2 \phi_{k'})}{1 + \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu E_b}} + c.c. \quad (\text{A.10})$$

Dans le cas 1D où $V_{k,k'} = U/L$, et car $\frac{\hbar^2}{2\mu E_b} = r_B^2$ (voir relation 2.8) dans le cadre de l'interaction de contact, on obtient :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Big|_{EWR} = -\frac{NU}{LE_b \sum \phi_k} \sum_{k,k'} \frac{(\phi_k^3 - \phi_k^2 \phi_{k'})}{1 + (r_B k')^2} + c.c. \quad (\text{A.11})$$

Dans ce cas particulier (au contraire du cas où le potentiel coulombien exact est utilisé), on remarque que $\frac{1}{1+(r_B k')^2} = \phi_k \cdot (1/2) \sqrt{L/r_B}$. D'où :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Big|_{EWR} = -\frac{NU}{LE_b \sum \phi_k} \frac{\sqrt{L}}{2\sqrt{r_B}} \sum_{k,k'} (\phi_k^3 \phi_{k'} - \phi_k^2 \phi_{k'}^2) + c.c. \quad (\text{A.12})$$

Avec $E_b = U/(2r_B)$ (voir relation 2.8) et les relations A.2 et A.5, on obtient :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Big|_{EWR} = -nr_B \cdot \frac{1}{2} + c.c. = -nr_B \quad (\text{A.13})$$

A.2 Effets intersousbandes

Dans le cas de deux sousbandes différentes, les excitons S_{11} et S_{22} sont décrits par des fonctions d'onde de même allure mais de longueur caractéristique différente :

$$\phi_k^{11} = 2\sqrt{\frac{r_B^{11}}{L}} \frac{1}{1 + (r_B^{11} k)^2} \quad (\text{A.14})$$

$$\phi_k^{22} = 2\sqrt{\frac{r_B^{22}}{L}} \frac{1}{1 + (r_B^{22} k)^2} \quad (\text{A.15})$$

À partir des calculs de Parks *et al.* (le calcul est principalement détaillé dans son manuscrit de thèse [104]), le décalage de la transition S_{22} , noté ΔE^{22} , par peuplement de S_{11} par N excitons en utilisant une interaction de contact indépendante de l'écrantage par les excitons s'écrit :

$$\Delta E^{22} = \frac{U}{2} \cdot n \sum_{kk'} [-(\phi_{k'}^{22})^2 (\phi_k^{11})^2 + \phi_k^{22} \phi_{k'}^{22} (\phi_k^{11})^2 - \phi_k^{11} \phi_k^{22} \phi_{k'}^{11} \phi_{k'}^{22} + \phi_k^{11} \phi_{k'}^{11} (\phi_{k'}^{22})^2] \quad (\text{A.16})$$

Calculons chaque terme :

$$\sum_{k,k'} -(\phi_{k'}^{22})^2 (\phi_k^{11})^2 = - \left((\phi_k^{22})^2 \right) \cdot \left((\phi_{k'}^{22})^2 \right) = -1 \quad (\text{A.17})$$

$$\sum_{k,k'} -\phi_k^{11} \phi_k^{22} \phi_{k'}^{11} \phi_{k'}^{22} = - \left(\sum_k \phi_k^{11} \phi_k^{22} \right)^2 = - \frac{4r_B^{11} r_B^{22}}{(r_B^{11} + r_B^{22})^2} \quad (\text{A.18})$$

$$\sum_{k,k'} \phi_k^{22} \phi_{k'}^{22} (\phi_k^{11})^2 = \left(\sum_k \phi_k^{22} \right) \cdot \left(\sum_k \phi_k^{22} (\phi_k^{11})^2 \right) \quad (\text{A.19})$$

$$= \left(\sqrt{\frac{L}{r_B^{22}}} \right) \cdot \left(\sqrt{\frac{r_B^{22}}{L}} \frac{2r_B^{11} (r_B^{11} + 2r_B^{22})}{(r_B^{11} + r_B^{22})^2} \right) \quad (\text{A.20})$$

$$= \frac{2r_B^{11} (r_B^{11} + 2r_B^{22})}{(r_B^{11} + r_B^{22})^2} \quad (\text{A.21})$$

$$\sum_{k,k'} \phi_k^{11} \phi_{k'}^{11} (\phi_{k'}^{22})^2 = \frac{2r_B^{22} (r_B^{22} + 2r_B^{11})}{(r_B^{11} + r_B^{22})^2} \quad (\text{A.22})$$

Le regroupement des deux termes positifs permet finalement d'écrire la relation suivante :

$$\Delta E^{22} = \frac{U}{2} \cdot n \cdot \left[-1 - \frac{4r_B^{11} r_B^{22}}{(r_B^{11} + r_B^{22})^2} + \left(1 + 2 \frac{2r_B^{11} r_B^{22}}{(r_B^{11} + r_B^{22})^2} \right) \right] \quad (\text{A.23})$$

$$\Delta E^{22} = \frac{U}{2} \cdot n \quad (\text{A.24})$$

Bibliographie

- [1] MMJ Treacy, TW Ebbesen, and JM Gibson. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381 :678–680, 1996.
- [2] Marcio Loos, Jingting Yang, Ica Manas-Zloczower, and Donald Feke. Carbon nanotube-reinforced epoxy composites for wind turbine blades. *SPE plastics research online*, 2012.
- [3] Max M Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H-S Philip Wong, and Subhasish Mitra. Carbon nanotube computer. *Nature*, 501(7468) :526–530, 2013.
- [4] Rüdiger Klingeler and Robert B Sim. *Carbon nanotubes for biomedical applications*. Springer, 2011.
- [5] RADHAKRISHNAN Nagarajan, TAKESHI Kamiya, and ATSUSHI Kurobe. Band filling in gaas/algaas multiquantum well lasers and its effect on the threshold current. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 25(6) :1161–1170, 1989.
- [6] Sangho Kim, Jinjoo Park, Sunbo Kim, Youngseok Lee, Shihyun Ahn, Jaehyun Cho, Minkyu Ju, Nariangadu Lakshminarayan, Vinh Ai Dao, and Junsin Yi. Free-carrier absorption and burstein-moss shift effect on quantum efficiency in heterojunction silicon solar cells. *Vacuum*, 2014.
- [7] Rodney Loudon. One-dimensional hydrogen atom. *American Journal of Physics*, 27(9) :649–655, 1959.
- [8] Rodrigo B Capaz, Catalin D Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G Louie. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(12) :121401, 2006.
- [9] DE Aspnes and AA Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Physical Review B*, 27(2) :985, 1983.
- [10] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, and T.F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308(5723) :838–841, 2005.
- [11] J. Lefebvre and P. Finnie. Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 8(7) :1890–1895, 2008.
- [12] Claus F Klingshirn, Claus Klingshirn, and Claus Klingshirn. *Semiconductor optics*, volume 3. Springer, 2007.
- [13] T Someya, H Akiyama, and H Sakaki. Enhanced binding energy of one-dimensional excitons in quantum wires. *Physical review letters*, 76(16) :2965, 1996.
- [14] Jagdeep Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*, volume 115. Springer, 1999.

- [15] W Demtröder. *Laser Spectroscopy : Basic Concepts and Instrumentation (3rd edition)*. Springer-Verlag, 2003.
- [16] S Berger, C Voisin, G Cassaboïs, C Delalande, Philippe Roussignol, and X Marie. Temperature dependence of exciton recombination in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nano letters*, 7(2) :398–402, 2007.
- [17] Zipeng Zhu, Jared Crochet, Michael S. Arnold, Mark C. Hersam, Hendrik Ulbricht, Daniel Resasco, and Tobias Hertel. Pump-probe spectroscopy of exciton dynamics in (6,5) carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10) :3831–3835, March 2007.
- [18] J. Allam, M. T. Sajjad, R. Sutton, K. Litvinenko, Z. Wang, S. Siddique, Q.-H. Yang, W. H. Loh, and T. Brown. Measurement of a reaction-diffusion crossover in exciton-exciton recombination inside carbon nanotubes using femtosecond optical absorption. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :197401, Nov 2013.
- [19] S.M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, and B. Lounis. All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 107(18) :187401, Oct 2011.
- [20] B. Yuma, S. Berciaud, J. Besbas, J. Shaver, S. Santos, S. Ghosh, R. B. Weisman, L. Cognet, M. Gallart, M. Ziegler, B. Hönerlage, B. Lounis, and P. Gilliot. Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 87 :205412, May 2013.
- [21] Takeshi Koyama, Shohei Yoshimitsu, Yasumitsu Miyata, Hisanori Shinohara, Hideo Kishida, and Arao Nakamura. Transient absorption kinetics associated with higher exciton states in semiconducting single-walled carbon nanotubes : Relaxation of excitons and phonons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(39) :20289–20299, 2013.
- [22] DT Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J.S. Lauret, and G. Cassaboïs. Elastic exciton-exciton scattering in photoexcited carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 107(12) :127401, 2011.
- [23] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and D. A. B. Miller. Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures. *Physical Review B*, 32(10) :6601–6609, Nov 1985.
- [24] C Ciuti, V Savona, C Piermarocchi, A Quattropani, and P Schwendimann. Role of the exchange of carriers in elastic exciton-exciton scattering in quantum wells. *Physical Review B*, 58(12) :7926, 1998.
- [25] Dawei Wang and Marc M Dignam. Excitonic approach to the ultrafast optical response of semiconductor quantum wells. *Physical Review B*, 79(16) :165320, 2009.
- [26] Andrew M Parks, Marc M Dignam, and Dawei Wang. Excitonic analysis of many-body effects on the 1 s-2 p intraband transition in semiconductor systems. *Physical Review B*, 87(20) :205306, 2013.
- [27] Jeffrey L Bahr and James M Tour. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 12(7) :1952–1958, 2002.

-
- [28] Andrei N Khlobystov, David A Britz, and G Andrew D Briggs. Molecules in carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 38(12) :901–909, 2005.
- [29] F. Vialla, Y. Chassagneux, R. Ferreira, C. Roquelet, C. Diederichs, G. Cassabo, Ph. Roussignol, J. S. Lauret, and C. Voisin. Unifying the low-temperature photoluminescence spectra of carbon nanotubes : The role of acoustic phonon confinement. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :057402, Jul 2014.
- [30] Cyrielle Roquelet, Jean-Sébastien Lauret, Valérie Alain-Rizzo, Christophe Voisin, Romain Fleurier, Morgan Delarue, Damien Garrot, Annick Loiseau, Philippe Roussignol, Jacques A. Delaire, and Emmanuelle Deleporte. π -stacking functionalization of carbon nanotubes through micelle swelling. *ChemPhysChem*, 11 :1667–1672, April 2010.
- [31] C. Roquelet, D. Garrot, J. S. Lauret, C. Voisin, V. Alain-Rizzo, Ph. Roussignol, J. A. Delaire, and E. Deleporte. Quantum efficiency of energy transfer in noncovalent carbon nanotube/porphyrin compounds. *Applied Physics Letters*, 97(14) :141918, 2010.
- [32] Brian O'Regan and M Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *nature*, 353 :737–740, 1991.
- [33] Michael Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861) :338–344, 2001.
- [34] Brian J Landi, Ryne P Raffaele, Stephanie L Castro, and Sheila G Bailey. Single-wall carbon nanotube–polymer solar cells. *Progress in photovoltaics : research and applications*, 13(2) :165–172, 2005.
- [35] Damien Garrot, Benjamin Langlois, Cyrielle Roquelet, Thierry Michel, Philippe Roussignol, Claude Delalande, Emmanuelle Deleporte, Jean-Sébastien Lauret, and Christophe Voisin. Time-resolved investigation of excitation energy transfer in carbon nanotube–porphyrin compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(47) :23283–23292, 2011.
- [36] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred S Dresselhaus, et al. *Physical properties of carbon nanotubes*, volume 4. World Scientific, 1998.
- [37] Stephanie Reich, Christian Thomsen, and Janina Maultzsch. *Carbon nanotubes : basic concepts and physical properties*. John Wiley & Sons, 2008.
- [38] Manuel Cardona and Y Yu Peter. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.
- [39] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622, 1947.
- [40] AH Castro Neto, F Guinea, NMR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1) :109, 2009.
- [41] Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. New one-dimensional conductors : graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10) :1579, 1992.
- [42] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on c 60. *Physical Review B*, 46(3) :1804, 1992.

- [43] Fabien Violla. *Interaction entre les nanotubes de carbone et leur environnement physico-chimique : vers un contrôle des propriétés optiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [44] Riichiro Saito, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 61(4) :2981, 2000.
- [45] Stéphane Berciaud, Vikram V Deshpande, Robert Caldwell, Yuhei Miyauchi, Christophe Voisin, Philip Kim, James Hone, and Tony F Heinz. All-optical structure assignment of individual single-walled carbon nanotubes from rayleigh and raman scattering measurements. *physica status solidi (b)*, 249(12) :2436–2441, 2012.
- [46] JW Mintmire and CT White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(12) :2506, 1998.
- [47] Jeroen WG Wilder, Liesbeth C Venema, Andrew G Rinzler, Richard E Smalley, and Cees Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662) :59–62, 1998.
- [48] Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, and Charles M Lieber. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292(5517) :702–705, 2001.
- [49] A Grüneis, R Saito, Ge G Samsonidze, T Kimura, MA Pimenta, A Jorio, AG Souza Filho, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Inhomogeneous optical absorption around the k point in graphite and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(16) :165402, 2003.
- [50] Yoichi Murakami, Erik Einarsson, Tadao Edamura, and Shigeo Maruyama. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 94(8) :087402, 2005.
- [51] J Lefebvre and Paul Finnie. Polarized photoluminescence excitation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 98(16) :167406, 2007.
- [52] Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando. Aharonov-bohm effect in carbon nanotubes. *Physica B : Condensed Matter*, 201 :349–352, 1994.
- [53] Lorin X Benedict, Steven G Louie, and Marvin L Cohen. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 52(11) :8541, 1995.
- [54] Yuhei Miyauchi, Mototeru Oba, and Shigeo Maruyama. Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy. *Physical Review B*, 74(20) :205440, 2006.
- [55] Sébastien Berger. *Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans des nanotubes de carbone*. These, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, December 2007.
- [56] Yutaka Toyozawa. *Optical processes in solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [57] EJ Mele and CL Kane. Many body effects in carbon nanotube fluorescence spectroscopy. *Solid state communications*, 135(9) :527–531, 2005.
- [58] Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Riichiro Saito, and Ado Jorio. Exciton photophysics of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58 :719–747, 2007.

-
- [59] Robert S Knox. *Theory of excitons*, volume 5. Academic Press New York, 1963.
 - [60] C Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.* John Wiley & Sons, 2005.
 - [61] Daniel S Chemla, David AB Miller, Peter W Smith, Arthur C Gossard, and William Wiegmann. Room temperature excitonic nonlinear absorption and refraction in gaas/algaas multiple quantum well structures. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 20(3) :265–275, 1984.
 - [62] Gregory H Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Physical Review*, 52(3) :191, 1937.
 - [63] Fausto Rossi and Elisa Molinari. Linear and nonlinear optical properties of realistic quantum-wire structures : The dominant role of coulomb correlation. *Physical Review B*, 53(24) :16462, 1996.
 - [64] Kimio Ohno. Some remarks on the pariser-parr-pople method. *Theoretica chimica acta*, 2(3) :219–227, 1964.
 - [65] J Maultzsch, R Pomraenke, S Reich, E Chang, D Prezzi, A Ruini, E Molinari, MS Strano, C Thomsen, and C Lienau. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Physical Review B*, 72(24) :241402, 2005.
 - [66] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, and G. Lanzani. Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes. *Nature physics*, 5(1) :54–58, 2008.
 - [67] Ermin Malic and Andreas Knorr. *Graphene and Carbon Nanotubes : Ultrafast Optics and Relaxation Dynamics.* John Wiley & Sons, 2013.
 - [68] Vasili Perebeinos, J Tersoff, and Phaeton Avouris. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 92(25) :257402, 2004.
 - [69] Feng Wang, Yang Wu, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Auger recombination of excitons in one-dimensional systems. *Phys. Rev. B*, 73 :245424, Jun 2006.
 - [70] Tsuneya Ando. Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(4) :1066–1073, 1997.
 - [71] F. Plentz, H.B. Ribeiro, A. Jorio, M.S. Strano, and M.A. Pimenta. Direct experimental evidence of exciton-phonon bound states in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 95(24) :247401, 2005.
 - [72] Omar N Torrens, Ming Zheng, and James M Kikkawa. Energy of k-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy. *Physical review letters*, 101(15) :157401, 2008.
 - [73] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Origin of low-energy photoluminescence peaks in single carbon nanotubes : K-momentum dark excitons and triplet dark excitons. *Physical Review B*, 81(3) :033401, 2010.
 - [74] E.B. Barros, R.B. Capaz, A. Jorio, G.G. Samsonidze, A.G. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C.D. Spataru, S.G. Louie, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Selection rules for one-and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73(24) :241406, 2006.

- [75] Ajit Srivastava, Han Htoon, Victor I Klimov, and Junichiro Kono. Direct observation of dark excitons in individual carbon nanotubes : Inhomogeneity in the exchange splitting. *Physical review letters*, 101(8) :087402, 2008.
- [76] IB Mortimer and RJ Nicholas. Role of bright and dark excitons in the temperature-dependent photoluminescence of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 98(2) :027404, 2007.
- [77] Vasili Perebeinos, J Tersoff, and Phaedon Avouris. Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 94(2) :027402, 2005.
- [78] Daniel Huertas-Hernando, F Guinea, and Arne Brataas. Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps. *Physical Review B*, 74(15) :155426, 2006.
- [79] Kouta Watanabe and Kenichi Asano. Biexcitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 83(11) :115406, 2011.
- [80] Thomas G Pedersen, Kjeld Pedersen, Horia D Cornean, and Pierre Duclos. Stability and signatures of biexcitons in carbon nanotubes. *Nano letters*, 5(2) :291–294, 2005.
- [81] David Kammerlander, Deborah Prezzi, Guido Goldoni, Elisa Molinari, and Ulrich Hohenester. Biexciton stability in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 99(12) :126806, 2007.
- [82] Troels F Rønnow, Thomas G Pedersen, and Horia D Cornean. Correlation and dimensional effects of trions in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 81(20) :205446, 2010.
- [83] Léo Colombier, Julien Selles, Emmanuel Rousseau, Jean-Sébastien Lauret, Fabien Violla, Christophe Voisin, and Guillaume Cassabois. Detection of a biexciton in semiconducting carbon nanotubes using nonlinear optical spectroscopy. *Physical review letters*, 109(19) :197402, 2012.
- [84] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Observation of charged excitons in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence and absorption spectroscopy. *Physical review letters*, 106(3) :037404, 2011.
- [85] Shyh Wang. *Fundamentals of semiconductor theory and devices physics*. Prentice-Hall, Inc., 1989.
- [86] Hartmut Haug. *Optical nonlinearities and instabilities in semiconductors*. Academic Press, 1988.
- [87] Hartmut Haug and Stephan W Koch. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, volume 3. World Scientific, 2004.
- [88] Catalin D. Spataru and François Léonard. Tunable band gaps and excitons in doped semiconducting carbon nanotubes made possible by acoustic plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :177402, Apr 2010.
- [89] Elias Burstein. Anomalous optical absorption limit in insb. *Physical Review*, 93(3) :632, 1954.
- [90] TS Moss. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67(10) :775, 1954.

-
- [91] Gerald D Mahan. *Many-particle physics*. Springer, 2000.
 - [92] C Ciuti, P Schwendimann, and A Quattropani. Theory of polariton parametric interactions in semiconductor microcavities. *Semiconductor science and technology*, 18(10) :S279, 2003.
 - [93] JH Collet and T Amand. Electron-hole interaction in the presence of excitons. *Solid state communications*, 52(1) :53–56, 1984.
 - [94] J Collet. Exciton-plasma transition in gaas. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(4) :417–422, 1985.
 - [95] Jens Lindhard, Vibeke Nielsen, and Morten Scharff. Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields. *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.*, 36 : 31p (1968)., 1968.
 - [96] A Honold, L Schultheis, J Kuhl, and CW Tu. Collision broadening of two-dimensional excitons in a GaAs single quantum well. *Physical Review B*, 40(9) :6442, 1989.
 - [97] S Schmitt-Rink, DS Chemla, and H Haug. Nonequilibrium theory of the optical stark effect and spectral hole burning in semiconductors. *Physical Review B*, 37(2) :941, 1988.
 - [98] Catalin D Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X Benedict, and Steven G Louie. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(7) :077402, 2004.
 - [99] Dawei Wang, Margaret Hawton, and Marc M Dignam. Excitonic approach to the ultrafast optical response of semiconductors. *Physical Review B*, 76(11) :115311, 2007.
 - [100] D. Wang. *An excitonic approach to the ultrafast optical response of semiconductor nano-structures*. PhD thesis, Queen’s University, 2008.
 - [101] Jesse M Kinder and Eugene J Mele. Nonradiative recombination of excitons in carbon nanotubes mediated by free charge carriers. *Physical Review B*, 78(15) :155429, 2008.
 - [102] Dac Trung Nguyen. *Spectroscopie optique nonlinéaire à 1,55 μm de boîtes quantiques et de nanotubes de carbone*. These, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, July 2011.
 - [103] D. Hulin, A. Mysyrowicz, A. Antonetti, A. Migus, W. T. Masselink, H. Morkoç, H. M. Gibbs, and N. Peyghambarian. Well-size dependence of exciton blue shift in GaAs multiple-quantum-well structures. *Phys. Rev. B*, 33 :4389–4391, Mar 1986.
 - [104] A. Parks. *Excitonic analysis of many-body effects on the 1 s-2 p intraband transition in semiconductor systems*. PhD thesis, Queen’s University, 2011.
 - [105] LV Radushkevich and VM Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*, 26(1) :88–95, 1952.
 - [106] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348) :56–58, 1991.

- [107] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. 1993.
- [108] DS Bethune, CH Klang, MS De Vries, G Gorman, R Savoy, J Vazquez, and R Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. 1993.
- [109] Site du groupe de Mark Hersam à la Northwestern University (Illinois, États-Unis). <http://www.hersam-group.northwestern.edu>.
- [110] Site de la société NanoIntegris. <http://www.nanointegris.com>.
- [111] Pavel Nikolaev, Michael J Bronikowski, R Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T Colbert, KA Smith, and Richard E Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 313(1) :91–97, 1999.
- [112] Giulio Lolli, Liang Zhang, Leandro Balzano, Nataphan Sakulchaicharoen, Yongqiang Tan, and Daniel E Resasco. Tailoring (n, m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of como catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(5) :2108–2115, 2006.
- [113] PH Tan, AG Rozhin, T Hasan, P Hu, V Scardaci, WI Milne, AC Ferrari, et al. Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles : Evidence for exciton energy transfer. *Physical review letters*, 99(13) :137402, 2007.
- [114] J. S. Lauret, C. Voisin, S. Berger, G. Cassaboïs, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Goux-Capes, and A. Filoramo. Environmental effects on the carrier dynamics in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(11) :113413, 2005.
- [115] Michael J O’connell, Sergei M Bachilo, Chad B Huffman, Valerie C Moore, Michael S Strano, Erik H Haroz, Kristy L Rialon, Peter J Boul, William H Noon, Carter Kittrell, et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002.
- [116] Cyrielle Roquelet. *Transfert d’énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, 2012.
- [117] Saunab Ghosh, Sergei M Bachilo, and R Bruce Weisman. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nature nanotechnology*, 5(6) :443–450, 2010.
- [118] Michael S Arnold, Samuel I Stupp, and Mark C Hersam. Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients. *Nano Letters*, 5(4) :713–718, 2005.
- [119] Anton V. Naumov, Saunab Ghosh, Dmitri A. Tsyboulski, Sergei M. Bachilo, and R. Bruce Weisman. Analyzing absorption backgrounds in single-walled carbon nanotube spectra. *ACS Nano*, 5(3) :1639–1648, March 2011.
- [120] Achim Hartschuh, Hermenegildo N Pedrosa, Lukas Novotny, and Todd D Krauss. Simultaneous fluorescence and raman scattering from single carbon nanotubes. *Science*, 301(5638) :1354–1356, 2003.
- [121] Fabien Vialla, Ermin Malic, Benjamin Langlois, Yannick Chassagneux, Carole Diederichs, Emmanuelle Deleporte, Philippe Roussignol, Jean-Sébastien Lauret,

- and Christophe Voisin. Universal nonresonant absorption in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 90(15) :155401, 2014.
- [122] Jean-Christophe Blancon, Matthieu Paillet, Huy Nam Tran, Xuan Tinh Than, Samuel Aberre Guebrou, Anthony Ayari, Alfonso San Miguel, Ngoc-Minh Phan, Ahmed-Azmi Zahab, Jean-Louis Sauvajol, et al. Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nature communications*, 4, 2013.
- [123] Laura Oudjedi, A Nicholas G Parra-Vasquez, Antoine G Godin, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Metrological investigation of the (6, 5) carbon nanotube absorption cross section. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(9) :1460–1464, 2013.
- [124] Fabien Vialla, Cyrielle Roquelet, Benjamin Langlois, Géraud Delport, Silvia Morim Santos, Emmanuelle Deleporte, Philippe Roussignol, Claude Delalande, Christophe Voisin, and Jean-Sébastien Lauret. Chirality dependence of the absorption cross section of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :137402, Sep 2013.
- [125] S Mukamel. *Principles of Nonlinear Optics and Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [126] M Joffre. *Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde*, Cours M2 CFP. <http://www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Manuel.Joffre/onl/>.
- [127] Murray K Reed, Michael K Steiner-Shepard, and Daniel K Negus. Widely tunable femtosecond optical parametric amplifier at 250 khz with a ti : sapphire regenerative amplifier. *Optics letters*, 19(22) :1855–1857, 1994.
- [128] Arnaud Labourt-Ibarre. *Dynamique magnéto-optique ultra-rapide dans le système Au/Co/Au*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, July 2006.
- [129] SA Kovalenko, AL Dobryakov, J Ruthmann, and NP Ernsting. Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing. *Physical review A*, 59(3) :2369, 1999.
- [130] David S Eisenberg and Walter (1916-) Kauzmann. *The structure and properties of water*. Oxford University Press, 1969.
- [131] Luuk J. G. W. van Wilderen, Craig N. Lincoln, and Jasper J. van Thor. Modeling multi-pulse population dynamics from ultrafast spectroscopy. *PLoS ONE*, 6(3) :e17373, March 2011.
- [132] K. Litvinenko, D. Birkedal, V. G. Lyssenko, and J. M. Hvam. Exciton dynamics in $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, 59 :10255–10260, Apr 1999.
- [133] S. Hunsche, K. Leo, H. Kurz, and K. Köhler. Exciton absorption saturation by phase-space filling : Influence of carrier temperature and density. *Phys. Rev. B*, 49 :16565–16568, Jun 1994.
- [134] KL Litvinenko, A Gorshunov, VG Lysenko, and Jørn Märcher Hvam. Dynamics of excitonic states in $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ quantum wells. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 66(3) :144–150, 1997.

- [135] Thomas G Pedersen. Variational approach to excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(7) :073401, 2003.
- [136] Yoichi Murakami and Junichiro Kono. Existence of an upper limit on the density of excitons in carbon nanotubes by diffusion-limited exciton-exciton annihilation : Experiment and theory. *Physical Review B*, 80(3) :035432, 2009.
- [137] A. Srivastava and J. Kono. Diffusion-limited exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes : A time-dependent analysis. *Physical Review B*, 79(20) :205407, 2009.
- [138] Mitchell D Anderson, Yee-fang Xiao, and James M Fraser. First-passage theory of exciton population loss in single-walled carbon nanotubes reveals micron-scale intrinsic diffusion lengths. *Physical Review B*, 88(4) :045420, 2013.
- [139] A. Mysyrowicz, D. Hulin, A. Antonetti, A. Migus, W. T. Masselink, and H. Morçoç. "dressed excitons" in a multiple-quantum-well structure : Evidence for an optical stark effect with femtosecond response time. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :2748–2751, Jun 1986.
- [140] M Joffe, D Hulin, A Migus, A Mysyrowicz, and A Antonetti. Subpicosecond excitonic optical nonlinearities in quantum wells. *Revue de physique appliquée*, 22(12) :1705–1709, 1987.
- [141] S Schmitt-Rink, C Ell, and H Haug. Many-body effects in the absorption, gain, and luminescence spectra of semiconductor quantum-well structures. *Physical Review B*, 33(2) :1183, 1986.
- [142] Michael S. Arnold, Jay E. Sharping, Samuel I. Stupp, Prem Kumar, and Mark C. Hersam. Band gap photobleaching in isolated single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(11) :1549–1554, 2003.
- [143] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :057404, Feb 2003.
- [144] G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, M. S. Strano, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. Interband recombination dynamics in resonantly excited single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(11) :117402, March 2004.
- [145] Ying-Zhong Ma, Leonas Valkunas, Susan L. Dexheimer, Sergei M. Bachilo, and Graham R. Fleming. Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :157402, Apr 2005.
- [146] Ying-Zhong Ma, Catalin D. Spataru, Leonas Valkunas, Steven G. Louie, and Graham R. Fleming. Spectroscopy of zigzag single-walled carbon nanotubes : Comparing femtosecond transient absorption spectra with *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B*, 74 :085402, Aug 2006.
- [147] G. Ostojic. *Ultrafast optical spectroscopy of single-walled carbon nanotubes*. PhD thesis, RICE UNIVERSITY, 2005.
- [148] David J. Styers-Barnett, Stephen P. Ellison, Brian P. Mehl, Brittany C. Westlake, Ralph L. House, Cheol Park, Kristopher E. Wise, and John M. Papanikolas.

- Exciton dynamics and biexciton formation in single-walled carbon nanotubes studied with femtosecond transient absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(12) :4507–4516, 2008.
- [149] Hayk Harutyunyan, Tobias Gokus, Alexander A Green, Mark C Hersam, Maria Allegrini, and Achim Hartschuh. Defect-induced photoluminescence from dark excitonic states in individual single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 9(5) :2010–2014, 2009.
 - [150] Jaehong Park, Pravas Deria, Jean-Hubert Olivier, and Michael J. Therien. Fluence-dependent singlet exciton dynamics in length-sorted chirality-enriched single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 14(2) :504–511, 2014.
 - [151] G. Soavi, F. Scotognella, D. Brida, T. Hefner, F. Späth, M. R. Antognazza, T. Hertel, G. Lanzani, and G. Cerullo. Ultrafast charge photogeneration in semiconducting carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(20) :10849–10855, 2013.
 - [152] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, and G. Cerullo. Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(20) :207401, May 2005.
 - [153] Takeshi Koyama, Satoru Shimizu, Takeshi Saito, Yasumitsu Miyata, Hisanori Shinohara, and Arao Nakamura. Ultrafast luminescence kinetics of metallic single-walled carbon nanotubes : Possible evidence for excitonic luminescence. *Phys. Rev. B*, 85 :045428, Jan 2012.
 - [154] Matthias Hirtschulz, Ermin Malic, Frank Milde, and Andreas Knorr. Excitation-induced dephasing and ultrafast intrasubband relaxation in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 80(8) :085405, 2009.
 - [155] Torben Winzer, Andreas Knorr, and Ermin Malic. Carrier multiplication in graphene. *Nano letters*, 10(12) :4839–4843, 2010.
 - [156] M. W. Graham, J. Chmeliov, Y.-Z. Ma, H. Shinohara, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Valkunas, and G. R. Fleming. Exciton dynamics in semiconducting carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(18) :5201–5211, May 2011.
 - [157] Dominik Stich, Florian Späth, Hannes Kraus, Andreas Sperlich, Vladimir Dyakonov, and Tobias Hertel. Triplet-triplet exciton dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Nature Photonics*, 8 :139–144, 2013.
 - [158] ON Torrens, DE Milkie, M Zheng, and JM Kikkawa. Photoluminescence from intertube carrier migration in single-walled carbon nanotube bundles. *Nano letters*, 6(12) :2864–2867, 2006.
 - [159] B. Yuma. *Étude de la dynamique des états excités dans les nanotubes de carbone mono-paroi*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2012.
 - [160] A Suna. Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals. *Physical Review B*, 1(4) :1716, 1970.
 - [161] Leonas Valkunas, Ying-Zhong Ma, and Graham R Fleming. Exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73(11) :115432, 2006.

- [162] M Hoyuelos and HO Martín. Rate equation of the $a+a$ reaction with probability of reaction and diffusion. *Physical Review E*, 48(5) :3309, 1993.
- [163] D Ben-Avraham and S Redner. Kinetics of n -species annihilation : Mean-field and diffusion-controlled limits. *Physical Review A*, 34(1) :501, 1986.
- [164] Raoul Kopelman, Stephen J Parus, and Jagdish Prasad. Exciton reactions in ultrathin molecular wires, filaments and pores : A case study of kinetics and self-ordering in low dimensions. *Chemical physics*, 128(1) :209–217, 1988.
- [165] G Oshanin, O Bénichou, M Coppey, and M Moreau. Trapping reactions with randomly moving traps : Exact asymptotic results for compact exploration. *Physical Review E*, 66(6) :060101, 2002.
- [166] SB Yuste and L Acedo. Some exact results for the trapping of subdiffusive particles in one dimension. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 336(3) :334–346, 2004.
- [167] Kiho Kang and S Redner. Fluctuation-dominated kinetics in diffusion-controlled reactions. *Physical Review A*, 32(1) :435, 1985.
- [168] K Kang and S Redner. Scaling approach for the kinetics of recombination processes. *Physical review letters*, 52(12) :955, 1984.
- [169] Maury Bramson and Joel L Lebowitz. Asymptotic behavior of densities in diffusion-dominated annihilation reactions. *Physical review letters*, 61(21) :2397, 1988.
- [170] Doug Toussaint and Frank Wilczek. Particle–antiparticle annihilation in diffusive motion. *The Journal of Chemical Physics*, 78(5) :2642–2647, 1983.
- [171] Z Vardeny, P O’connor, S Ray, and J Tauc. Optical studies of excess carrier recombination in a - si : H : Evidence for dispersive diffusion. *Physical Review Letters*, 44(19) :1267, 1980.
- [172] Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Fengqiu Wang, Francesco Bonaccorso, Ping Heng Tan, Aleksey G Rozhin, and Andrea C Ferrari. Nanotube–polymer composites for ultrafast photonics. *Advanced Materials*, 21(38-39) :3874–3899, 2009.
- [173] Youichi Sakakibara, Satoshi Tatsuura, Hiromichi Kataura, Madoka Tokumoto, and Yohji Achiba. Near-infrared saturable absorption of single-wall carbon nanotubes prepared by laser ablation method. *Japanese journal of applied physics*, 42(5A) :L494, 2003.
- [174] J. R. Schneck, A. G. Walsh, A. A. Green, M. C. Hersam, L. D. Ziegler, and A. K. Swan. Electron correlation effects on the femtosecond dephasing dynamics of $e22$ excitons in (6,5) carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(16) :3917–3923, 2011.
- [175] D. Mark Harrah, Jude R. Schneck, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, Lawrence D. Ziegler, and Anna K. Swan. Intensity-dependent exciton dynamics of (6,5) single-walled carbon nanotubes : Momentum selection rules, diffusion, and nonlinear interactions. *ACS Nano*, 5(12) :9898–9906, 2011.
- [176] Takeshi Koyama, Yasumitsu Miyata, Hideo Kishida, Hisanori Shinohara, and Arao Nakamura. Photophysics in single-walled carbon nanotubes with (6,4) chi-

- rality at high excitation densities : Bimolecular auger recombination and phase-space filling of excitons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4) :1974–1981, 2013.
- [177] Yee-fang Xiao, Mitchell D Anderson, and James M Fraser. Photoluminescence saturation independent of excitation pathway in air-suspended single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 89(23) :235440, 2014.
 - [178] Jeffrey L Blackburn, Timothy J McDonald, Wyatt K Metzger, Chaiwat Engtrakul, Garry Rumbles, and Michael J Heben. Protonation effects on the branching ratio in photoexcited single-walled carbon nanotube dispersions. *Nano letters*, 8(4) :1047–1054, 2008.
 - [179] Axel Hagen, Mathias Steiner, Markus B Raschke, Christoph Lienau, Tobias Hertel, Huihong Qian, Alfred J Meixner, and Achim Hartschuh. Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 95(19) :197401, 2005.
 - [180] Vasili Perebeinos and Phaedon Avouris. Phonon and electronic nonradiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 101(5) :057401, 2008.
 - [181] Feng Wang, Gordana Dukovic, Ernst Knoesel, Louis E Brus, and Tony F Heinz. Observation of rapid auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70(24) :241403, 2004.
 - [182] Y. Murakami and J. Kono. Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes : exploring the upper density limit of one-dimensional excitons. *Physical review letters*, 102(3) :37401, 2009.
 - [183] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu. Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube. *Physical Review B*, 77(3) :033406, 2008.
 - [184] K-H Schlaad, Ch Weber, J Cunningham, CV Hoof, Gustaaf Borghs, G Weimann, W Schlapp, H Nickel, and C Klingshirn. Many-particle effects and nonlinear optical properties of GaAs/(Al, Ga) as multiple-quantum-well structures under quasistationary excitation conditions. *Physical Review B*, 43(5) :4268, 1991.
 - [185] S. Berger, F. Iglesias, P. Bonnet, C. Voisin, G. Cassaboïs, J.-S. Lauret, C. Delalande, and P. Roussignol. Optical properties of carbon nanotubes in a composite material : The role of dielectric screening and thermal expansion. *Journal of Applied Physics*, 105(9) :094323, 2009.
 - [186] E Lach, VD Kulakovskii, A Forchel, TL Reinecke, J Straka, D Grützmacher, and G Weimann. Single and many particle effects in the emission spectra of laterally homogeneous 2d plasmas. *physica status solidi (b)*, 159(1) :125–131, 1990.
 - [187] Thomas Müller, Wolfgang Parz, Gottfried Strasser, and Karl Unterrainer. Influence of carrier-carrier interaction on time-dependent intersubband absorption in a semiconductor quantum well. *Physical Review B*, 70(15) :155324, 2004.
 - [188] C Ell and H Haug. Absorption and optical gain spectra and band gap renormalization of highly excited quantum well systems. *physica status solidi (b)*, 159(1) :117–124, 1990.

- [189] JC Ryan and TL Reinecke. Band-gap renormalization of optically excited semiconductor quantum wells. *Physical Review B*, 47(15) :9615, 1993.
- [190] D. R. Wake, H. W. Yoon, J. P. Wolfe, and H. Morkoç. Response of excitonic absorption spectra to photoexcited carriers in gaas quantum wells. *Physical Review B*, 46(20) :13452–13460, 1992.
- [191] Phaeton Avouris, Zhihong Chen, and Vasili Perebeinos. Carbon-based electronics. *Nature nanotechnology*, 2(10) :605–615, 2007.
- [192] Carla M Aguirre, Pierre L Levesque, Matthieu Paillet, Francois Lapointe, Benoit C St-Antoine, Patrick Desjardins, and Richard Martel. The role of the oxygen/water redox couple in suppressing electron conduction in field-effect transistors. *Advanced Materials*, 21(30) :3087–3091, 2009.
- [193] L Duclaux. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled). *Carbon*, 40(10) :1751–1764, 2002.
- [194] Samuel D. Stranks, Johannes K. Sprafke, Harry L. Anderson, and Robin J. Nicholas. Electronic and mechanical modification of single-walled carbon nanotubes by binding to porphyrin oligomers. *ACS Nano*, 5(3) :2307–2315, March 2011.
- [195] S.D. Stranks, C.K. Yong, J.A. Alexander-Webber, C. Weisspfennig, M.B. Johnston, L.M. Herz, and R.J. Nicholas. Nanoengineering coaxial carbon nanotube–dual-polymer heterostructures. *ACS nano*, 6(7) :6058–6066, 2012.
- [196] Wayne M Campbell, Kenneth W Jolley, Pawel Wagner, Klaudia Wagner, Penny J Walsh, Keith C Gordon, Lukas Schmidt-Mende, Mohammad K Nazeeruddin, Qing Wang, Michael Grätzel, et al. Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(32) :11760–11762, 2007.
- [197] Jennifer L Herek, Wendel Wohlleben, Richard J Cogdell, Dirk Zeidler, and Marcus Motzkus. Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, 417(6888) :533–535, 2002.
- [198] Patrizia Iavicoli, Hong Xu, Lise N Feldborg, Mathieu Linares, Markos Paradinas, Sven Stafström, Carmen Ocal, Belen Nieto-Ortega, Juan Casado, Juan T Lopez Navarrete, et al. Tuning the supramolecular chirality of one-and two-dimensional aggregates with the number of stereogenic centers in the component porphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, 132(27) :9350–9362, 2010.
- [199] Cécile RLPN Jeukens, Marga C Lensen, Frans JP Wijnen, Johannes AAW Elemans, Peter CM Christianen, Alan E Rowan, Jan W Gerritsen, Roeland JM Nolte, and Jan C Maan. Polarized absorption and emission of ordered self-assembled porphyrin rings. *Nano Letters*, 4(8) :1401–1406, 2004.
- [200] Michael G Walter, Alexander B Rudine, and Carl C Wamser. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(09) :759–792, 2010.
- [201] Maurizia Palummo, Conor Hogan, Francesco Sottile, Paolo Bagalá, and Angel Rubio. Ab initio electronic and optical spectra of free-base porphyrins : The role of electronic correlation. *The Journal of chemical physics*, 131(8) :084102, 2009.

-
- [202] Martin Gouterman. Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6 :138–163, 1961.
- [203] Uzi Even, Jacob Magen, Joshua Jortner, Joel Friedman, and Haim Levanon. Isolated ultracold porphyrins in supersonic expansions. i. free-base tetraphenylporphyrin and zn-tetraphenylporphyrin. *The Journal of Chemical Physics*, 77(9) :4374–4383, 1982.
- [204] J Spencer Baskin, Hua-Zhong Yu, and Ahmed H Zewail. Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase : I. free base tetraphenylporphyrin. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(42) :9837–9844, 2002.
- [205] G. Magadur, J.S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, P. Roussignol, E. Deleporte, and J.A. Delaire. Excitation transfer in functionalized carbon nanotubes. *Chem-PhysChem*, 9(9) :1250–1253, 2008.
- [206] Randy K Wang, Wei-Chiang Chen, Daisy K Campos, and Kirk J Ziegler. Swelling the micelle core surrounding single-walled carbon nanotubes with water-immiscible organic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 130(48) :16330–16337, 2008.
- [207] Guillaume Clave, Géraud Delport, Cyrielle Roquelet, Jean-Sébastien Lauret, Emmanuelle Deleporte, Fabien Vialla, Benjamin Langlois, Romain Parret, Christophe Voisin, Philippe Roussignol, et al. Functionalization of carbon nanotubes through polymerization in micelles : A bridge between the covalent and noncovalent methods. *Chemistry of Materials*, 25(13) :2700–2707, 2013.
- [208] Friederike Ernst, Timm Heek, Rainer Haag, Stephanie Reich, and Antonio Setaro. Chirally enhanced solubilization through perylene-based surfactant. *physica status solidi (b)*, 249(12) :2465–2468, 2012.
- [209] Friederike Ernst, Timm Heek, Antonio Setaro, Rainer Haag, and Stephanie Reich. Energy transfer in nanotube-perylene complexes. *Advanced Functional Materials*, 22(18) :3921–3926, 2012.
- [210] Yuhei Miyauchi, Riichiro Saito, Kentaro Sato, Yutaka Ohno, Shinya Iwasaki, Takashi Mizutani, Jie Jiang, and Shigeo Maruyama. Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials. *Chemical physics letters*, 442(4) :394–399, 2007.
- [211] Z Chernia and D Gill. Flattening of tmpyp adsorbed on laponite. evidence in observed and calculated uv-vis spectra. *Langmuir*, 15(5) :1625–1633, 1999.
- [212] Taku Hasobe, Shunichi Fukuzumi, and Prashant V Kamat. Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. j-and h-aggregates to nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 127(34) :11884–11885, 2005.
- [213] JD Correa and W Orellana. Light-harvesting efficiency of a (6, 5) carbon nanotube functionalized with a free-base tetraphenylporphyrin : Density functional theory calculations. *Journal of Applied Physics*, 113(17) :174305, 2013.
- [214] Alain Rochefort and James D Wuest. Interaction of substituted aromatic compounds with graphene. *Langmuir*, 25(1) :210–215, 2008.

- [215] Chinagandham Rajesh, Chiranjib Majumder, Hiroshi Mizuseki, and Yoshiyuki Kawazoe. A theoretical study on the interaction of aromatic amino acids with graphene and single walled carbon nanotube. *The Journal of chemical physics*, 130(12) :124911, 2009.
- [216] Svetla D Chakarova-Käck, Elsebeth Schröder, Bengt I Lundqvist, and David C Langreth. Application of van der waals density functional to an extended system : Adsorption of benzene and naphthalene on graphite. *Physical review letters*, 96(14) :146107, 2006.
- [217] Chelsea R Martinez and Brent L Iverson. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chemical Science*, 3(7) :2191–2201, 2012.
- [218] Kim F. Wong, Biman Bagchi, and Peter J. Rossky. Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems : beyond the forster theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(27) :5752–5763, July 2004.
- [219] Joseph R Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 2007.
- [220] Hiroyuki Tamura, John GS Ramon, Eric R Bittner, and Irene Burghardt. Phonon-driven ultrafast exciton dissociation at donor-acceptor polymer heterojunctions. *Physical review letters*, 100(10) :107402, 2008.
- [221] Jean-Sébastien Lauret. *Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone*. These, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, November 2003. Membres du jury : B. Clerjaud, A. Filoramo, A. Loiseau, J. N. Patillon, E. Rosencher, Ph. Roussignol, F. Vallée, C. Voisin.
- [222] Th Förster. 10th spiels memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussions of the Faraday Society*, 27 :7–17, 1959.
- [223] Gregory D. Scholes. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54 :57–87, October 2003.
- [224] Ardemis A Boghossian, Jingqing Zhang, Paul W Barone, Nigel F Reuel, Jong-Ho Kim, Daniel A Heller, Jin-Ho Ahn, Andrew J Hilmer, Alina Rwei, Jyoti R Arkalgud, et al. Near-infrared fluorescent sensors based on single-walled carbon nanotubes for life sciences applications. *ChemSusChem*, 4(7) :848–863, 2011.
- [225] Ashraf Ahmad, Klaus Kern, and Kannan Balasubramanian. Selective enhancement of carbon nanotube photoluminescence by resonant energy transfer. *Chem-PhysChem*, 10(6) :905–909, 2009.
- [226] Vasudevanpillai Biju, Tamitake Itoh, Yoshinobu Baba, and Mitsuru Ishikawa. Quenching of photoluminescence in conjugates of quantum dots and single-walled carbon nanotube. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(51) :26068–26074, 2006.
- [227] Jacques Lefebvre and Paul Finnie. Photoluminescence and forster resonance energy transfer in elemental bundles of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(18) :7536–7540, 2009.
- [228] RS Swathi and KL Sebastian. Excitation energy transfer from a fluorophore to single-walled carbon nanotubes. *The Journal of chemical physics*, 132(10) :104502, 2010.

-
- [229] JD Correa and W Orellana. Optical response of carbon nanotubes functionalized with (free-base, zn) porphyrins, and phthalocyanines : A dft study. *Physical Review B*, 86(12) :125417, 2012.
- [230] Johannes K Sprafke, Samuel D Stranks, Jamie H Warner, Robin J Nicholas, and Harry L Anderson. Noncovalent binding of carbon nanotubes by porphyrin oligomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(10) :2313–2316, March 2011.
- [231] Dirk M Guldi. Biomimetic assemblies of carbon nanostructures for photochemical energy conversion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(23) :11432–11441, 2005.
- [232] GM Aminur Rahman, Dirk M Guldi, Stéphane Campidelli, and Maurizio Prato. Electronically interacting single wall carbon nanotube–porphyrin nanohybrids. *Journal of Materials Chemistry*, 16(1) :62–65, 2006.
- [233] Samuel D. Stranks, Christian Weisspfennig, Patrick Parkinson, Michael B. Johnston, Laura M. Herz, and Robin J. Nicholas. Ultrafast charge separation at a polymer-single-walled carbon nanotube molecular junction. *Nano Letters*, 11(1) :66–72, January 2011.
- [234] David L Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5) :836–850, 1953.
- [235] John P. Casey, Sergei M. Bachilo, and R. Bruce Weisman. Efficient photosensitized energy transfer and near-ir fluorescence from porphyrin–swnt complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13) :1510, 2008.
- [236] Yasuhiko Tanaka, Yasuhiko Hirana, Yasuro Niidome, Koichiro Kato, Susumu Saito, and Naotoshi Nakashima. Experimentally determined redox potentials of individual (n,m) single walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie*, 121(41) :7791–7795, September 2009.
- [237] Adrian Nish and Robin J. Nicholas. Temperature induced restoration of fluorescence from oxidised single-walled carbon nanotubes in aqueous sodium dodecyl-sulfate solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(30) :3547, 2006.
- [238] Ming Zheng and Bruce A Diner. Solution redox chemistry of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(47) :15490–15494, 2004.
- [239] Demis Paolucci, Manuel Melle Franco, Matteo Iurlo, Massimo Marcaccio, Maurizio Prato, Francesco Zerbetto, Alain Pénicaud, and Francesco Paolucci. Singling out the electrochemistry of individual single-walled carbon nanotubes in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23) :7393–7399, 2008.
- [240] Yasuhiko Hirana, Yasuhiko Tanaka, Yasuro Niidome, and Naotoshi Nakashima. Strong micro-dielectric environment effect on the band gaps of (n, m) single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(37) :13072–13077, 2010.
- [241] Liu Hong, Fumiyuki Toshimitsu, Yasuro Niidome, and Naotoshi Nakashima. Microenvironment effect on the electronic potentials of individual (6, 5) single-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014.

- [242] Elena V Basiuk, Vladimir A Basiuk, Patricia Santiago, and Ivan Puente-Lee. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with porphyrins : meso-tetraphenylporphine and its transition metal complexes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 7(4-5) :4–5, 2007.
- [243] Ermin Malic, Heiko Appel, Oliver T Hofmann, and Angel Rubio. Förster-induced energy transfer in functionalized graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(17) :9283–9289, 2014.
- [244] L Gaudreau, KJ Tielrooij, GEDK Prawiroatmodjo, J Osmond, FJ García de Abajo, and FHL Koppens. Universal distance-scaling of nonradiative energy transfer to graphene. *Nano letters*, 13(5) :2030–2035, 2013.
- [245] Nathaniel M Gabor, Zhaohui Zhong, Ken Bosnick, Jiwoong Park, and Paul L McEuen. Extremely efficient multiple electron-hole pair generation in carbon nanotube photodiodes. *Science*, 325(5946) :1367–1371, 2009.
- [246] Said Kazaoui, Steffan Cook, Nicolas Izard, Yoichi Murakami, Shigeo Maruyama, and Nobutsugu Minami. Photocurrent quantum yield of semiconducting carbon nanotubes : Dependence on excitation energy and exciton binding energy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31) :18059–18063, 2014.
- [247] Y Kumamoto, M Yoshida, A Ishii, A Yokoyama, T Shimada, and YK Kato. Spontaneous exciton dissociation in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 112(11) :117401, 2014.
- [248] Pasi Myllyperkio, Olli Herranen, Jyri Rintala, Hua Jiang, Prasantha R Mudimela, Zhen Zhu, Albert G Nasibulin, Andreas Johansson, Esko I Kauppinen, Markus Ahlskog, et al. Femtosecond four-wave-mixing spectroscopy of suspended individual semiconducting single-walled carbon nanotubes. *ACS nano*, 4(11) :6780–6786, 2010.
- [249] Tatyana Sheps, Jordan Brocious, Brad L Corso, O Tolga Gül, Desiré Whitmore, Göksel Durkaya, Eric O Potma, and Philip G Collins. Four-wave mixing microscopy with electronic contrast of individual carbon nanotubes. *Physical Review B*, 86(23) :235412, 2012.
- [250] Bo Gao, Gregory V. Hartland, and Libai Huang. Transient absorption spectroscopy and imaging of individual chirality-assigned single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6(6) :5083–5090, 2012.
- [251] Bo Gao, Gregory V Hartland, and Libai Huang. Transient absorption spectroscopy of excitons in an individual suspended metallic carbon nanotube. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(18) :3050–3055, 2013.
- [252] Saunab Ghosh, Sergei M. Bachilo, Rebecca A. Simonette, Kathleen M. Beckingham, and R. Bruce Weisman. Oxygen doping modifies Near-Infrared band gaps in fluorescent Single-Walled carbon nanotubes. *Science*, 330(6011) :1656 –1659, December 2010.
- [253] Yoshio Kimoto, Makoto Okano, and Yoshihiko Kanemitsu. Observation of excited-state excitons and band-gap renormalization in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence excitation spectroscopy. *Physical Review B*, 87(19) :195416, 2013.

- [254] Friederike Ernst, Timm Heek, Antonio Setaro, Rainer Haag, and Stephanie Reich. Functional surfactants for carbon nanotubes : Effects of design. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2) :1157–1162, 2013.
- [255] Cyrielle Roquelet, Fabien Vialla, Carole Diederichs, Philippe Roussignol, Claude Delalande, Emmanuelle Deleporte, Jean-Sébastien Lauret, and Christophe Voisin. Local field effects in the energy transfer between a chromophore and a carbon nanotube : A single-nanocompound investigation. *ACS Nano*, 6(10) :8796–8802, 2012.
- [256] Ning Shao, Shaoxin Lu, Eric Wickstrom, and Balaji Panchapakesan. Integrated molecular targeting of igf1r and her2 surface receptors and destruction of breast cancer cells using single wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 18(31) :315101, 2007.
- [257] Julien Borghetti, Vincent Derycke, Stephane Lenfant, Pascale Chenevier, Arianna Filoramo, Marcelo Goffman, Dominique Vuillaume, and J-P Bourgoin. Optoelectronic switch and memory devices based on polymer-functionalized carbon nanotube transistors. *Advanced materials*, 18(19) :2535–2540, 2006.

Propriétés optiques hors-équilibre des nanotubes de carbone nus ou fonctionnalisés, *Thèse de doctorat de Benjamin Langlois*, décembre 2014.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde des propriétés optiques hors-équilibre de solutions micellaires de nanotubes de carbone. Les propriétés des nanotubes de carbone sont profondément affectées par leur géométrie unidimensionnelle. Les interactions coulombiennes exaltées du fait du confinement quantique des électrons à une dimension donnent naissance à des excitons fortement liés. L'analyse des spectres d'absorption transitoire par la méthode des moments permet une étude des interactions entre excitons. La relaxation des excitons s'avère gouvernée par les collisions entre excitons, limitées par la diffusion à 1D dans le nanotube. La présence d'excitons dans une sousbande conduit à un décalage uniforme vers le bleu de l'ensemble des transitions excitoniques et à un élargissement de même ampleur. Ainsi, les interactions croisées entre excitons de sousbandes différentes sont de même amplitude qu'entre excitons de même sousbande, en accord avec une modélisation simple. Par ailleurs, les nanotubes sont constitués uniquement d'atomes de surface, ce qui leur confère une forte sensibilité à l'environnement. Cette sensibilité est mise à profit dans des composés hybrides où la fonctionnalisation non-covalente par des colorants ouvre une nouvelle voie d'excitation des nanotubes. Notre étude montre que le transfert d'énergie entre les colorants et les nanotubes permet une excitation monochromatique efficace et uniforme de l'ensemble des espèces de nanotubes. Une fois l'exciton transféré au nanotube, sa relaxation s'avère ensuite identique à celle observée dans les nanotubes nus.

Mots clés : nanotube de carbone ; propriétés optiques ; pompe-sonde ; exciton ; interactions ; relaxation ; transfert d'énergie.

Abstract

This thesis is devoted to the experimental study by femtosecond pump-probe spectroscopy of micellar solutions of carbon nanotubes. The properties of carbon nanotubes are greatly affected by their 1D geometry. Quantum confinement of electrons in 1D leads to enhanced coulomb interactions giving rise to strongly bound excitons. Many-body effects between excitons is investigated by the moment method analysis of the transient absorption spectra. The relaxation of excitons is controlled by diffusion-limited collisions between excitons. The presence of excitons in the lowest subband results in a broadening and an uniform blue-shift of the excitonic energy spectrum. Intra and inter-subband interactions turn out to be of the same magnitude, in agreement with a simple mean field theory of excitonic interactions. Moreover, the one-layer structure of nanotubes results in strong interaction with the environment. We take advantage of the environmental sensitivity of nanotubes in hybrid compounds where the non-covalent functionalization with dyes opens a new extrinsic monochromatic excitation channel of the nanotubes through an efficient and ultrafast energy transfer between dyes and nanotubes. Once the exciton transferred to the nanotube, its relaxation is similar to the one observed in bare nanotubes.

Keywords : carbon nanotubes ; optical properties ; pump-probe ; exciton ; interactions ; relaxation ; energy transfer.